Zur Kenntnis der Glyzerinphosphorsäure und des Lecithins

Karl Lüdecke

Zur Kenntnis

der

Glyzerinphosphorsäure und des Lecithins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Karl Robert Lüdecke

aus Berlin

am 20. November 1905.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0010

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Kgl. Geheimen Rat Prof. Dr. Ritter A. v. Baeyer für die Förderung meiner Studien und Herrn Prof. Dr. R. Willstätter, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Inhaltsangabe.

Seite

A. Einleitung 9

B. Zur Kenntnis der Glyzerinphosphorsäure 12

Theoretischer Teil:

I. Zur Konstitution des Lecithins und der natürlichen Glyzerinphosphorsäure 12

II. Synthetische Glyzerinphosphorsäure:

a) Über die Darstellung der synthetischen Säure 14

b) Über den sogen. „Diester“ 16

c) Schnelligkeit der Veresterung des Glyzerins mit der Phosphorsäure 17

III. Darstellung und Vergleichung der natürlichen und der synthetischen glyzerinphosphorsauren Salze 22

Bemerkungen zu der Arbeit von F. B. Power und F. Tutin: „Über die Beziehungen zwischen natürlichen und synthetischen Glyzerinphosphorsäuren“ 27

Praktischer Teil:

I. Natürliche Glyzerinphosphorsäure. — Darstellung und Salze . . 29

II. Synthetische Glyzerinphosphorsäure:

a) Veresterung des Glyzerins mit

1. Phosphorsäure, bei 150° resp. 170° getrocknet . . . 36

2. mit 100proz. Phosphorsäure 38

b) Darstellung von reiner Säure und Salze 40

c) Identität der Baryumsalze von Glyzerinphosphorsäuren verschiedener Darstellung 44

d) Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthosäure . . . 49

e) Pyrophosphorsäureester des Glyzerins 49

III. Versuche zur Darstellung der Distearylglyzerinphosphorsäure: 1,2-Distearin und sein Bromhydrin 50

C. Zur Kenntnis des Lecithins 55

Theoretischer Teil:

I. Zur Konstitution des Lecithins 55

a) Analysen des nach P. Bergell erhaltenen Lecithins . . . 56

b) Fettsäureabspaltungen und wasserlösliche „Fettsäure“ . . 57

c) Cholin- und Lecithinplatinat. Lecithin und Pikrinsäure . 58

Seite

II. Lecithin und Cobragift 59
III. Zur partiellen Verseifung des Lecithins 64
a) Alkoholisches Natron.
b) Natriumalkoholat.
Praktischer Teil:
I. Lecithin.
a) Reinigung und Zusammensetzung des Lecithins . . . 65
1. Analysen und Fettsäureabspaltungen 66
2. Wasserlösliche „Fettsäure“ 68
3. Cholin- und Lecithinplatinat. Lecithin und Pikrinsäure . 68
b) Cholinpikrat 70
c) Cholinsulfat und Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure 71
II. Lecithin und Cobragift 71
a) Primäres Cobralecithid 72
b) Aus Lecithin abgespaltene, mehrfach ungesättigte Fettsäure . 74
c) Sekundäres Lecithid 75
1. Fettsäureabspaltung 76
2. Nachweis des Cholins und der Glyzerinphosphorsäure . 77
d) Neurotoxin 78
III. Partielle Verseifung des Lecithins 79
Monofettsäureglyzerinphosphorsaures Natrium 80

Abkürzungen.

A.	= Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie.
A. chim. phys.	Annales de chimie et de physique.
Am.	American chemical Journal.
A.Spl.	Supplementband zu Liebigs Annalen.
B.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl.	Bulletin de la société chimique de Paris.
Brl. kl. Wchschrft.	Berliner klinische Wochenschrift.
C.	Chemisches Centralblatt.
C. f. med. Wsschft.	Centralblatt für medizinische Wissenschaften.
Ch. Ztg.	Chemiker-Zeitung.
Cr.	Comptes rendues des séances de l'Académie des sciences.
D. J.	Dinglers polytechnisches Journal.
Gazz.	Gazetta chimica italiana.
J.	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie.
J. chem. Soc.	Journal of the chemical Society.
J. de Pharm.	Journal de pharmacie et de chimie.
J. of Pth. and Bact.	Journal of Pathology and Bacteriology.
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie.
Z. Biolog.	Zeitschrift für Biologie.
Z. physiol. Ch.	Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie.
Sdp.	Siedepunkt.
Smp.	Schmelzpunkt.

A. Einleitung.

Vauquelin beobachtete zuerst das Vorkommen eines phosphorhaltigen Fettes im Gehirn. Seine Spaltung in Fettsäuren und Glyzerinphosphorsäure, sowie seine weite Verbreitung im Tierorganismus wurde von Fremy[1]), Gobley[2]), Valenciennes u. a. festgestellt. Fremy stellte zuerst seifenartige Verbindungen aus dem Körper dar und bezeichnete ihn als Oleophosphorsäure, Gobley isolierte ihn als erster im Jahre 1851 aus dem Eigelb durch Behandeln mit kochendem Äther oder Alkohol und gab ihm den Namen Lecithin.

Diakonow[3]) wies in Hoppe-Seylers Laboratorium nach, dafs der von O. Liebreich[4]) aus dem Gehirn dargestellte und von ihm als Protagon bezeichnete Körper aus einem phosphorfreien Körper, dem Cerebrin und einem phosphorhaltigen Körper besteht; für diesen letzteren behielt Diakonow den Namen Lecithin bei, O. Liebreich beobachtete zuerst das Auftreten einer starken Base bei der Spaltung seines Protagons mit Alkalien und nannte diese Base Neurin.

Aus den Analysen des Lecithins, das Diakonow (loc. cit.) aus dem Gehirn oder aus Eigelb durch Extrahieren mit Alkohol darstellte, leitet er für das Lecithin die Formel $C_{44}H_{90}NPO_9$ ab, und betrachtet es nach den Spaltungsprodukten, die beim Behandeln mit Alkali oder Säure auftraten: Neurin, Fettsäure, Glyzerinphosphorsäure und Distearylglyzerinphosphorsäure als das primäre Neurinsalz der Distearylglyzerinphosphorsäure.

---

1) A. chim. phys. 2, 474.

2) J. 1851. 589., J. de Pharm. (3) IX. 1, 83, 161; XI. 409; XII. 5; XVII. 401; XVIII. 107; XIX. 406; XXI. 241; XXX. 241; XXXIII. 161.

3) C. f. med. Wissenschft. 1868. 1, 97, 434, 794.

4) A. 134. 29. Bll. (1865) IV. 400.

A. Strecker[1]) hatte schon im Jahre 1862 in seiner Arbeit über die Isolierung des Cholins aus der Galle die Ansicht ausgesprochen, dafs das Lecithin „Glyzerinphosphorsäure sei, worin ein Teil des Wasserstoffs durch die Radikale fetter Säuren vertreten" ist, ohne das Cholin als Bestandteil des Lecithins zu erkennen. Erst durch die Veröffentlichungen O. Liebreichs[2]) wurde er darauf aufmerksam, dafs sein Cholin mit Liebreichs Neurin annähernd übereinstimmt.

Den exakten Untersuchungen A. v. Baeyers[3]) war es vorbehalten nachzuweisen, dafs das Neurin Liebreichs ein Gemenge einer sauerstofffreien Base, des Trimethylvinylammoniumhydroxyd und einer sauerstoffhaltigen Base, des Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd, ist. Für die Vinylbase wurde der Name Neurin beibehalten und die Oxäthylbase wurde Cholin genannt.

Dybkowsky[4]) bestätigte durch die Untersuchung der Platinate die Identität des Strecker'schen Cholins mit der sauerstoffhaltigen Base aus dem Neurin Liebreichs.

Die von A. v. Baeyer angegebene Konstitution des Cholins fand ihre Bestätigung als es Wurtz[5]) gelang die Ammoniumbase durch Addition von Trimethylamin an Äthylenoxyd zu synthetisieren.

Weiterhin kommt A. Strecker[6]) auf Grund seiner Untersuchungen über das Platinat des Lecithins zu der Ansicht, dafs das Lecithin nicht wie Diakonow angibt ein Salz der Distearylglyzerinphosphorsäure ist. Es müfste sonst die alkoholische Lecithinlösung mit alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäure Cholinplatinat ausfallen lassen. Er betrachtet vielmehr das Lecithin, weil es eben Lecithinplatinat und nicht Cholinplatinat bildet, als eine esterartige Verbindung des Cholins mit der Difettglyzerinphosphorsäure, wobei er es zweifelhaft läfst, ob „auch der saure Teil durch den basischen gebunden ist", ob also innere Salzbildung stattgefunden hat. Als Fettsäuren des Lecithins nimmt Strecker Ölsäure, Margarinsäure und Stearinsäure an.

Auch mit Cadmiumchlorid gibt das Lecithin einen Niederschlag, der nach den Untersuchungen Streckers nahezu aus 1 Mol. Lecithin

---

1) A. 123. 356 (1862).
2) loc. cit.
3) A. 140. 142. 306. 322 (1866).
4) J. pr. Ch. 100. 153 (1867).
5) A. Spl. 6. 116 (1868).
6) A. 148. 77 (1868).

und 1 Mol. Cadmiumchlorid besteht. Aus den Analysen dieser Verbindung berechnet Strecker für das Lecithin die Zusammensetzung:

$$C_{42}H_{84}NPO_9.$$

Im Jahre 1883 wurde von F. Hundeshagen[1]) der erste Versuch zur Synthese des Lecithins unternommen. Er gelangte bis zum sauren Cholinsalz einer Distearylglyzerinphosphorsäure, das mit Lecithin wohl isomer, aber nicht identisch ist, indem es mit alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäure Cholin- und nicht Lecithinplatinat gibt.

Eine Veresterung des Cholins mit der Phosphorsäure konnte er nicht herbeiführen.

Gilson[2]) konnte als Spaltungsprodukt des Lecithins nie die von Diakonow (loc. cit.) erhaltene Distearylglyzerinphosphorsäure in gröfserer Menge fassen; bei seinen Untersuchungen über die Verseifung des Lecithins mit Säuren oder Alkalien erhielt er stets nur Spuren der Difettglyzerinphosphorsäure.

---

1) J. pr. Ch. 28. 219 (1883).
2) J. physiol. Ch. B. 12. 586 ff.

B. Zur Kenntnis der Glyzerinphosphorsäure.

Theoretischer Teil.

I. Zur Konstitution des Lecithins.

F. Hundeshagen (loc. cit.) hat zuerst die beiden Möglichkeiten der Konstitution des Lecithins berührt, wie sie durch die folgenden abgekürzten Formeln veranschaulicht wurden:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot \text{Phosphorsäure} \cdot \text{Cholin} \\ | \\ CH \cdot O \cdot \text{Fettsäurerest} \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot \text{Fettsäurerest} \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot \text{Fettsäurerest} \\ | \\ CH \cdot O \cdot \text{Phosphorsäure} \cdot \text{Cholin} \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot \text{Fettsäurerest.} \end{array}$$

Indessen hat Hundeshagen bei seinem synthetischen Versuch die Isomeriemöglichkeit nicht weiter beachtet.

C. Ulpiani[1]) hat in einer geistvollen und sorgfältigen Untersuchung die optische Aktivität des Lecithins geprüft, um eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Konstitutionsannahmen für das Lecithin zu treffen, wie sie die obigen Formeln veranschaulichen.

1) Gazz. 31. II. 47 (1901).

Ulpiani stellte fest, dafs das Lecithin aus Hühnereiern rechts drehend ist und bestimmte folgenden spezifischen Drehungswinkel seiner Chlorcadmiumverbindung:

$$(\alpha)_D^{24} = 11{,}41^0 \ (c = 0{,}9968).$$

Auf Grund dieser Beobachtung gab Ulpiani der unsymmetrischen Formel (I), der zufolge das mittlere Kohlenstoffatom des Glyzerins asymmetrisch ist, den Vorzug, ohne dabei zu verkennen, dafs die symmetrische Formel (II) nicht geradezu ausgeschlossen war. Auch diese weist nämlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom auf, sobald die beiden Fettsäurereste verschieden sind. Nun enthalten die Lecithine bekanntlich verschiedene Fettsäuren und es ist sehr wahrscheinlich, dafs in dem Gemisch von Estern der Glyzerinphosphorsäure nicht nur verschiedene Lecithine mit gleichen Fettsäureresten enthalten sind, sondern vielmehr gemischte Fettsäureester der Glyzerinphosphorsäure. Freilich ergab auch die Prüfung eines durch Fraktionierung nach der Methode von P. Bergell[1]) gewonnenen Lecithinpräparates, welches in der Hauptsache Ölsäure enthalten sollte, optische Aktivität und sprach zugunsten der unsymmetrischen Formel.

Die für Ulpianis Schlufsfolgerung so wichtige Annahme, das nach Bergell (loc. cit.) aus der ätherischen Mutterlauge der Chlorcadmiumverbindung isolierte Lecithin sei im wesentlichen Dioleinlecithin, beruhte lediglich auf der Jodzahl der darin enthaltenen Fettsäure. Diese Annahme ist aber hinfällig, seit V. Henriques und C. Hansen[2]) gezeigt haben, dafs die Jodzahl des flüssigen Anteils der Fettsäuren aus Lecithin wesentlich gröfser (nämlich 153,9) ist als die Jodzahl der Ölsäure (90).

Eine sichere Kenntnis der Konstitution des Lecithins wird sich erst dann ergeben, wenn es sich zeigt, dafs die durch Hydrolyse von Lecithin in alkalischer Lösung entstehende Glyzerinphosphorsäure aktiv ist. Sie kann in diesem Falle nur aus einem Lecithin der unsymmetrischen Formel (I) entstanden sein. Denn nur dieses liefert eine Glyzerinphosphorsäure mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, und zwar ist es das mittelständige im Glyzerin:

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, OPO_3 \,.\, H_2 \\ | \\ C \,.\, H \,.\, OH \\ | \\ CH_2 \,.\, OH. \end{array}$$

1) Ber. 33. 2584 (1900).

2) Skand. Arch. Physiol. 14. 390 (1903).

Vorliegende Arbeit nun soll die Konstitution des Lecithins einwandfrei aufklären und untersuchen, wie weit die symmetrisch zugängliche Glyzerinphosphorsäure mit der aus dem Lecithin erhaltenen identisch ist. In der Literatur sind die Angaben über die synthetisch erhaltene Glyzerinphosphorsäure voll von Widersprüchen, wie später gezeigt werden wird, und es war daher nötig, die synthetische Säure selbst auch eingehend zu untersuchen und die Widersprüche aufzuklären.

Pelouze[1]) hat die Glyzerinphosphorsäure in seiner Arbeit über die Zusammensetzung des Glyzerins zuerst dargestellt, das Baryum und Calciumsalz der Säure isoliert und festgestellt, dafs das bei 160° getrocknete Calciumsalz der Formel $C_3H_7O_6PCa$ entspricht. Fast gleichzeitig gelang es Gobley (loc. cit.) die Glyzerinphosphorsäure aus dem Lecithin durch Verseifung in alkalischer Lösung zu isolieren. Die Eigenschaften und Zusammensetzung des Calciumsalzes dieser natürlichen Säure stimmten mit denen des Salzes von Pelouze überein, und Pelouze kam zu dem Schlufs, dafs beide identisch sind. Nun haben aber die im folgenden mitgeteilten Versuche über die Aktivität der Glyzerinphosphorsäure aus Lecithin[2]) ergeben, dafs die natürliche Säure aktiv ist, also auf keinen Fall mit der synthetischen Säure völlig identisch sein kann.

Bevor ich aber auf den weiteren Vergleich der natürlichen Säure mit der synthetischen Säure und der Darstellung beider zurückkomme, möchte ich mir einige kritische Bemerkungen über die Arbeiten zur Darstellung der synthetischen Glyzerinphosphorsäure erlauben.

II. Synthetische Glyzerinphosphorsäure.

a) Über die Darstellung der synthetischen Säure.

Die Darstellung der synthetischen Glyzerinphosphorsäure und die Untersuchung ihrer Salze wurde von vielen Seiten in Angriff genommen, da die Salze der Glyzerinphosphorsäure in die Medizin eingeführt worden sind, und die Säure selbst deshalb für die Technik von einiger Wichtigkeit ist. Aber alle diese Arbeiten können keinen richtigen Vergleich der synthetischen Säure mit der natürlichen geben, denn aus technischen Gründen haben wohl alle diese Autoren mehr auf Ausbeute als auf Reinheit Gewicht gelegt. So stellt A. Petit

1) J. pr. Ch. 36. 254 (1845).
2) B. 37. 3753 (1904).

und M. Polonowsky[1]) die Säure aus Glyzerin und wasserfreier Metaphosphorsäure durch Erwärmen im Ölbad dar, Adrian und Trillat[2]) erhitzten gleiche Teile flüssiger Phosphorsäure und Glyzerin auf 130—150°.

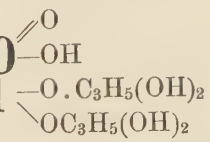
L. Portes und G. Prunier[3]) erhitzten Glyzerin und 60proz. Phosphorsäure sechs Tage lang auf 100—110°.

Die nach all diesen Verfahren erhaltene Säure ist nicht einheitlich, denn die Angaben dieser Autoren über die Salze, z. B. das Calciumsalz, differieren erheblich sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung wie der Löslichkeit.

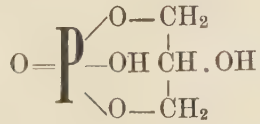
Adrian und Trillat fanden 23,25 % CaO (entsprechend 16,62 % Ca), schreiben aber doch dem Salz die Formel $C_3H_7O_6PCa$ (ber. Ca 19,04) zu. Hingegen nehmen A. Petit und M. Polonowsky 1 Mol. Wasser in dem bei 130° getrockneten Salze an, L. Portes und G. Prunier 2 Mol. Wasser.

Petit und Polonowsky geben eine Löslichkeit von 5,5 % bei 20° an, Adrian und Trillat bei 25° von 4,53 %; nach L. Portes und G. Prunier löst sich das exsikkatortrockene Salz in 15 Teilen kalten Wassers; nach J. Cavalier und Pouget (Bl. [3] 21, 364 [1899]) enthalten 100 g Lösung bei 16° 7,9 g wasserfreies Salz.

Aber auch über die Einheitlichkeit der unter den verschiedenen Bedingungen entstehenden Säure selbst widersprechen sich die Angaben der Literatur vollkommen. So geben Adrian und Trillat (loc. cit.) die Entstehung eines sogenannten Diesters der Form



an, während P. Carré[4]) das Vorhandensein eines Diesters der Form



annimmt.

---

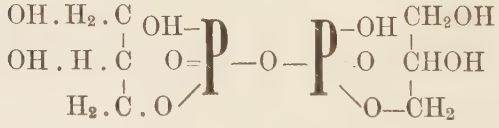
1) Ch. Ztg. 18. 1192 (1894).
2) Bl. XIX. I. 267 (1898). C. 1898. I. 267.
3) Bl. XIII. (1895) 1. 96.
4) Cr. 137. 1070 (1903).

Im Gegensatz hierzu aber stehen die Angaben H. Imberts und G. Belugous,[1]) welche fanden, dafs, „welches auch die Reaktionstemperatur und welches der Wassergehalt der Phosphorsäure sei, stets nur Monoester entsteht".

Meine Untersuchungen haben nun ergeben, dafs bei der Veresterung zwischen Glyzerin und Phosphorsäure bei höherer Temperatur, z. B. bei 130—140° in vacuo, oder durch Verwendung von scharf getrockneter Phosphorsäure, die Pyrosäure enthielt, schon bei 100° sich ein Gemenge von Glyzerinphosphorsäureestern bildet, und dafs durch Kochen des Gemenges dieser Ester mit verdünnter Schwefelsäure alle zum Monoester des Glyzerins hydrolysiert werden, der auch durch Einwirkung von fast 100proz. Phosphorsäure auf vollständig trockenes reines Glyzerin in der Kälte entsteht. Es ist dabei nötig, die Verseifung mit Mineralsäure auszuführen, denn im Gegensatz zu den Angaben von P. Carré[2]) ist es mir nicht gelungen, durch Kochen des Estergemenges mit Wasser ohne Mineralsäure die Ester partiell zu verseifen.

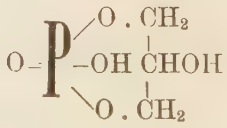
b) Über den sogenannten „Diester" aus Glyzerin und Phosphorsäure.

Dafs überhaupt ein Diester, wie ihn P. Carré (loc. cit.) oder Adrian und Trillat (loc. cit.) annehmen, entsteht, ist durch keine Tatsache gestützt; es kann ebenso gut ein Glyzerinester der Pyrophosphorsäure entstehen, denn die Zusammensetzung dieses würde sich nur um $^1/_2$ Mol. Wasser von dem Diester P. Carrés unterscheiden:



Pyrosäureester

und



nach Carré

Eine Beimengung der Salze des Pyroesters würde also die Analysen der Glyzerinphosphorsäure in gleicher Weise beeinflussen wie ein Gehalt an Diester von der Formel Carrés.

Da nun, wie später gezeigt werden wird, schon bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur sich leicht in gröfserer Menge aus Orthosäure Pyrophosphorsäure und sogar schon Metaphosphorsäure

1) Bl. XXI. 936 (1899).
2) Cr. 138. 47 (1904).

bildet, also bei der scharf getrockneten Säure von vorneherein ein Gemenge von Meta-, Pyro- und Orthosäure vorliegt, so ist das Vorhandensein eines Esters der Pyrosäure zum mindesten gar nicht unwahrscheinlich. Aufserdem hat ein von mir aus Glyzerin und Pyrosäure verunreinigt mit wenig Ortho- und Metasäure in der Kälte dargestelltes Estergemenge, das nach der Analyse der Hauptmenge noch Pyroester enthält, ähnliche Eigenschaften wie das Diestergemenge, das z. B. bei 130—140° in vacuo dargestellt worden war.

Leider ist es bisher nicht möglich gewesen, durch Verseifung der Gemenge der Glyzerinester die eventuell vorhandene Pyrosäure in Freiheit zu setzen. Denn unter den Bedingungen der Verseifung geht schon die Pyrophosphorsäure allein in Orthosäure über. So wandelt sich die Pyrophosphorsäure durch zweistündiges Kochen mit 15—20proz. Alkalilauge quantitativ in Orthosäure um, eben so natürlich beim Schmelzen mit Soda. Auch beim Erwärmen der Pyrosäure mit 100proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade während 1 Stunde geht sie quantitativ in Orthosäure über.

Die Entstehung eines Diesters nach Adrian und Trillat, der also weniger Phosphor enthalten müfste als der Monoester, war nie zu bemerken.

c) Schnelligkeit der Veresterung des Glyzerins mit der Phosphorsäure.

Über die Veresterung des Glyzerins mit der Phosphorsäure selbst und die Schnelligkeit der Veresterung sind nun auch schon verschiedene Arbeiten gemacht worden, die ganz befremdende Resultate ergeben haben und im Gegensatz zu allen Regeln über die Veresterung stehen.

Doch bevor ich diese Arbeiten an Hand meiner Versuche kritisch betrachte, möchte ich das elegante Verfahren anführen, welches ermöglicht die Esterbildung titrimetrisch zu verfolgen.

Joly[1]) hat gezeigt, dafs die Phosphorsäure gegen Helianthin sich wie eine 1basische gegen Phenolphtaleïn wie eine 2basische Säure verhält. Genau so verhält sich nach den Untersuchungen H. Imberts und A. Astruc[2]) die Glyzerinphosphorsäure.

Unter Benutzung dieses gleichen Verhaltens und der dreifachen Basizität der Phosphorsäure hat nun H. Imbert in Gemeinschaft mit J. Pagès[3]) ein Verfahren ausgearbeitet, das erlaubt 2basischen

1) Cr. 94. 529 (1882).
2) Cr. 125. 1039 (1897).
3) J. de Pharm. (6) 7. 378 (1898).

Glyzerinphosphorsäuremonoester, 1basischen sogenannten Diester und 3basische freie Phosporsäure nebeneinander im Gemenge mit Glyzerin zu bestimmen. Ihr Verfahren beruht darauf, dafs sie einmal auf Neutralität mit Helianthin als Indikatur titrieren und dadurch den Gesamtgehalt an vorhandener Phosphorsäure (1 bas. Ester, 2 bas. Ester, Phosphorsäure) bestimmen:

I.
1. $H_3PO_4 + KOH \longrightarrow KH_2PO_4 + H_2O$
2. $C_3H_7O_4P\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + KOH \longrightarrow C_3H_7O_4P\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix} + H_2O$
3. $\underset{\text{rest}}{\text{Ester}} = P(=O)-OH + KOH \longrightarrow \underset{\text{rest}}{\text{Ester}} = P(=O)-OK + H_2O.$

Zu dieser Lösung geben sie dann Phenolphtaleïn und titrieren wieder zur Neutralität, diesmal erhalten sie nur den Monoester und die Phosphorsäure zusammen, da der 1basische Ester (3) abgesättigt ist.

II.
1. $KH_2PO_4 + KOH \longrightarrow K_2HPO_4 + H_2O$
2. $C_3H_7O_4P<\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix} + KOH \longrightarrow C_3H_7O_4P<\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + H_2O.$

Setzt man jetzt zu dieser Lösung eine Lösung von Calciumchlorid, so mufs man noch auf 1 Mol., der vorh. H_3PO_4 1 Mol. KOH geben, bevor man wieder zur Neutralität auf Phenolphtaleïn gelangt, denn es fällt unlösliches, tertiäres Calciumphosphat aus, während der Chlorcalciumzusatz für das schon abgesättigte glyzerinphosphorsaure Salz ohne Wirkung ist.

Das verbrauchte Alkali entspricht also direkt der vorhandenen freien Phosphorsäure.

III.
1. $2K_2HPO_4 + 3CaCl_2 + 2KOH \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6KCl + H_2O$
2. $C_3H_7O_6PK_2 + CaCl_2 \longrightarrow C_3H_7O_6PCa + 2KCl.$

Aus den Ergebnissen dieser drei Titrationen berechnet sich also leicht der Gehalt des Gemisches an

1 basischem Ester (sogen. Diester)
2 basischem Monoester und
3 basischer Phosphorsäure.

Dieses Verfahren zur Verfolgung der Schnelligkeit der Esterbildung wurde von H. Imbert und G. Belugou[1]) auch auf das Glyzerin und die Phosphorsäure angewendet. Dabei finden sie nun ein sehr merkwürdiges Resultat: die Veresterung ist sofort nach dem Zusammengeben des wasserfreien Glyzerins und der trockenen Phosphorsäure eine sehr hohe, fällt aber alsbald wieder, mehr oder weniger schnell, je nach der Temperatur, um später wieder langsam zu steigen. Es seien hier die Ergebnisse ihrer Untersuchungen bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 15°) und bei 100° angeführt.

Bei 15° circa:

Zeit	Prozent der veresterten H_3PO_4
sogleich	19,33
2 St.	23,48
30 St.	16,33
54 St.	12,4
96 St.	10,0
bei 100°:	
sogleich	22,4
1 St.	4,78
4 St.	12,40
5 St.	14,70

Ganz ähnliche Verhältnisse fand G. Belugou[2]) bei der Veresterung von Methylalkohol und Phosphorsäure und auch P. Carré[3]) bei der Veresterung zwischen Glycol oder Glyzerin und Phosphorsäure.

Veresterung zwischen Methylalkohol und Phosphorsäure nach Belugou.

Dauer der Erhitzung auf 42°	Prozent veresterter Phosphorsäure.
sofort	26,74
1 Std. 30 Min.	17,00
5 „ 30 „	11,90
20 „ 30 „	12,10
26 „ 45 „	10,66
45 „	10,04
76 „	15,50
149 „	15,56
166 „	13,48

1) Bl. XXI. 935 (1899).
2) Bl. XXI. 166 (1899).
3) Cr. 137. 1070 (1903). A. chim. phys. (8) 5. 345 ff. (1905).

Veresterung zwischen Glyzerin und Phosphorsäure bei 105° und gewöhnlichem Druck nach Carré:

Zeit	Prozent der veresterten H_3PO_4
sogleich	21,8
5 Std.	10,7
15 „	16,8
30 „	31,1
45 „	41,2
60 „	42
80 „	41,6

Sobald die Phosphorsäure aber kristallisiert $H_3PO_4 + {}^1/_2H_2O$ war nahm die Veresterung den gewöhnlichen Verlauf.

G. Belugou vergleicht dieses Zurückgehen der Esterbildung mit den Erscheinungen die Berthelot und Villiers[1]) bei der Veresterung der Schwefelsäure mit Alkohol beobachtet haben und auf Ätherbildung zurückführten. Aber derartig frappante Erscheinungen treten bei der Esterbildung der Schwefelsäure nicht auf. Der vorhandene Ester erreicht nicht gleich am Anfang fast das Maximum, sondern steigt, wenn auch ziemlich schnell, und nimmt dann regelmäfsig ab und zwar umsomehr, je mehr Alkohol vorhanden ist. Dafs in diesem Fall die Erscheinung auf Ätherbildung beruht, ist leicht denkbar. Beim Glyzerin und der Phosphorsäure wäre die vorübergehende Ätherbildung allein schon eine merkwürdige Erscheinung.

Mir ist es nun auch gelungen, nachdem ich die Phosphorsäure stark getrocknet hatte, bei 150°, später sogar bei 170°, bis zur Konstanz die grofse Menge Ester, die sich gleich am Anfang bilden sollte, mit der oben erwähnten mafsanalytischen Methode nachzuweisen. Ich erhielt mit der bei höherer Temperatur getrockneten Phosphorsäure ganz ähnliche Resultate wie die französischen Autoren[2]): Mit der bei 150° bis zur Konstanz getrockneten Säure wurde in der Kälte nach $1^1/_2$ Stunden 7,75 % der vorh. Phosphorsäure verestert gefunden, kein Diester war vorhanden.

Dagegen gab die bei 170° getrocknete Säure nach der Mischung mit Glyzerin ohne Kühlung:

1) A. chim. phys. 29. 561 (1903).
2) A. chim. phys. (5) XVIII. 409 (1882).

sofort: 18,63 % Monoester,
4,07 % Diester,
also verestert 22,7 % der vorh. H_3PO_4;
nach 1 Stunde: 11,3 % Monoester,
5,7 % Diester,
also verestert 18,0 % der vorh. Phosphorsäure. Aber alle Versuche, diesen offenbar gebildeten labilen Ester als Basalz zu isolieren, schlugen fehl. Auch die gewichtsanalytische Bestimmung der Veresterung durch Fällen der unveränderten Phosphorsäure in dem Estergemisch, das mit der bei 150° getrockneten Phosphorsäure erhalten wurde, mit Barytwasser und nachheriger Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat, bestätigte nie das durch Titration erhaltene Resultat oder das der französischen Autoren. Es waren bei gewöhnlicher Temperatur nach zwei Stunden nur zirka 0,2 % der vorhandenen Phosphorsäure verestert.

Es zeigte sich nun, dafs die von mir angewendete Phosphorsäure allein, nach der obigen Methode titriert, schon Pyrosäure — die dem Monoester entspricht — 7,5 %, wenn sie bei 150° und 15 % Pyrosäure und 11 % Metasäure, die dem Diester entsprechen würde, wenn sie bei 175° bis zur Konstanz getrocknet war, enthält.

Die Pyrosäure läfst sich quantitativ sehr schön neben der Orthosäure nachweisen, wenn man zu der Säurelösung Silbernitrat und vorsichtig dann Soda gibt; schon die geringste Spur Soda läfst bei Gegenwart von Pyrosäure einen weifsen Niederschlag des pyrophosphorsauren Silbers ausfallen. Nach dem Ausfällen der Pyrosäure fällt plötzlich der gelbe Niederschlag des orthophosphorsauren Silbersalzes.

Der Nachweis der Pyrosäure gelingt auch leicht nach der Methode von P. Sabatier,[1]) der die essigsaure Lösung der Phosphorsäure mit Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammonacetat 3–4 Stunden im kochenden Wasserbad erwärmt. Die Orthosäure fällt in essigsaurer Lösung nicht, die Pyrosäure quantitativ.

Leider gibt keiner der französischen Autoren an, wie die von ihm verwendete Phosphorsäure getrocknet worden ist, oder ob ein Handelspräparat verwendet wurde.

Meine Untersuchungen über die Veresterung mit absolut trockenem in vacuo destilliertem Glyzerin und einer bei 110—115° getrockneten Phosphorsäure, die so gut wie 100prozentig (99 %) war und keine Spur von Pyrosäure enthielt, hat einen anormalen Verlauf der Ver-

1) A. chim. phys. (5) XVIII. 409 (1889).

esterung nicht erkennen lassen. Beim vorsichtigen Mischen der Phosphorsäure mit dem Glyzerin unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsabschlufs in molekularen Mengen war nach einer Stunde 1,5 % der vorhandenen Phosphorsäure, nach 47 ½ Stunde 2,5 % und nach 70 Stunden 3—3,5 % verestert. Diese mit reiner Säure erhaltenen Veresterungszahlen zeigen, dafs die Resultate der französischen Autoren unrichtig sind, und dafs die von ihnen angewendete Säure keine reine Orthosäure war.

Das Fallen der hohen Veresterungszahl bei den französischen Autoren nach kurzer Zeit, zumal in der Wärme, ist wohl auf eine Verseifung der Pyrosäure zurückzuführen, die in konzentrierter Lösung ja sehr schnell, besonders in der Wärme, vor sich geht, während gleichzeitig mit der Umwandlung der Pyro- in Orthosäure die eigentliche Veresterung weiter fortschreitet. Das Minimum von Ester, welches die französischen Autoren finden und das nachherige Ansteigen erklärt sich leicht so, dafs das Minimum an Ester erreicht ist, wenn die Pyrosäure ganz in Orthosäure übergeführt ist, und dann beginnt die eigentliche Veresterung normal anzusteigen.

III. Darstellung und Vergleichung der natürlichen glyzerinphosphorsauren Salze.

Zur Darstellung der reinen synthetischen Säure mufs man also von reiner Phosphorsäure ausgehen und diese entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder höchstens bei 100° auf das Glyzerin einwirken lassen.

Die Aufarbeitung geschieht dann, wie es schon Pelouze (loc. cit.) angegeben hat, durch Neutralisation z. B. mit Baryumcarbonat und Baryumhydroxyd, wiederholtes Fällen mit Alkohol aus der wässerigen Lösung und schliefslich Ausfällen des Baryumsalzes durch Erwärmen der wässerigen Lösung, da das Salz in der Wärme schwerer löslich ist als in der Kälte.

Zur Gewinnung von Salzen der natürlichen Säure verseift man das Lecithin z. B. mit Barythydrat in kochender Lösung. Ich habe gefunden, dafs die Verseifung in 80prozentigem Alkohol besser, d. h. quantitativer vor sich geht, als in wässeriger Barythlösung, wie bisher immer gearbeitet wurde. Die Ausbeute an Baryumglyzerinphosphat beträgt dann circa 85 % der theoretischen.

Zur Darstellung des Baryumsalzes, das zur Untersuchung der Aktivität benutzt wurde, wurde Lecithin bei einem Präparat direkt

in der Wärme verseift. Um aber dadurch eine Racemisierung zu vermeiden wurde das Lecithin bei den anderen Präparaten, um es so rein wie möglich anzuwenden, in die Cadmiumchloridverbindung übergeführt, und diese durch Umkristallisieren aus einem Gemenge von 80 prozentigem Alkohol und Essigester gereinigt und dann direkt in der Kälte durch Schütteln mit Baryumhydroxyd in wässeriger Lösung verseift, ohne das Lecithin nach P. Bergell[1]) durch Zersetzen des Salzes in kochender Lösung mit Ammoncarbonat in Freiheit zu setzen. Ja, das Lecithin wurde sogar nach den Angaben Ulpianis (loc. cit.) in der Kälte aus Eigelb als Cadmiumchloridverbindung isoliert, und diese in der Kälte verseift, so dafs also bei diesem Präparate jede Erwärmung vermieden wurde.

Das Baryum- und Caliumsalz der natürlichen Säure erwiesen sich als linksdrehend. Der optisch aktiven Spaltungssäure kommt also folgende Formel zu:

$$\begin{array}{l} CH_2—O—P.O_3—H_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

Eine völlige Identität der natürlichen mit der synthetischen Glyzerinphosyphorsäure war also nicht zu erwarten.

Baryumsalze.

Die gröfste Verschiedenheit der beiden Säuren liegt in dem Verhalten ihrer Baryumsalze.

Die durch Erwärmen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade gefällten Salze kristallisieren in mikroskopischen Nädelchen und unterscheiden sich nach der Trocknung bei 100° in ihrer Zusammensetzung um $^1/_4 H_2O$. Das Salz der natürlichen Säure entspricht der Zusammensetzung:

$C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$:

Gefunden im Mittel: 43,46 % Ba; P = 9,70 %

Berechnet: $C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$: 43,46 % Ba; P = 9,94 %

Das der synthetischen Säure:

$C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$:

Gef.: Ba = 44,01 %

Ber.: $C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$: Ba = 44,05 %

---

1) B. 33. 2. 2584 (1900).

Mit Alkohol gefällt und bei 100° getrocknet haben beide Salze die Zusammensetzung:

$$C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$$

Natürl. gef.: Ba = 43,24 %
Synthet. gef.: Ba = 43,41 %
Ber.: $C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$: Ba = 43,46 %

Auch hinsichtlich des Wassergehaltes der durch Kochen gefällten und lufttrockenen Salze unterscheiden sie sich, und der Wassergehalt wird auch verschieden schwer abgegeben. Bei 200° sind beide wasserfrei.

Folgende Tabelle gibt ein Bild des Gewichtsverlustes der lufttrockenen Salze bei verschiedener Temperatur in Prozenten:

	Natürliches Salz		Synthetisches Salz	
Trockenzustand	Gesamtverlust in %	jedesmalige Abnahme in %	Gesamtverlust in %	jedesmalige Abnahme in %
in vacuo	3,07		0,66	
		1,05		0,57
105°	4,12		1,23	
		0,65		1,02
150°	4,77		2,25	
		1,17		0,41
180°	5,94		2,66	
		0,23		0,37
200°	6,17		3,03	

Bei 200° sind die Salze wasserfrei:

Für das natürliche, bei 200° getrocknete Salz wurde
gef.: 44,95 % Ba; P = 10,50 %
ber.: $C_3H_7O_6PBa$: Ba = 44,70 %; P = 10,08 %

Im lufttrockenen Zustand hat das natürliche Salz die Zusammensetzung:

$$C_3H_7O_6PBa + 1\,H_2O,$$

das synthetische dagegen:

$$C_3H_7O_6PBa + {}^1/_2\,H_2O,$$

denn für die Salze berechnet sich der Wassergehalt:

$$C_3H_7O_6PBa + H_2O : H_2O = 5{,}57\ \%$$
$$C_3H_7O_6PBa\,{}^1/_2H_2O : {}^1/_2H_2O = 2{,}86\ \%$$

Auch in der Löslichkeit ist ein grofser Unterschied, das natürliche durch Kochen gefällte Salz ist bedeutend leichter löslich als das synthetische Salz.

100 g bei 10° ges. Lösung enthalten von dem bei 105° konst. Ba-Salz:

der natürl. Säure: 13,6 g
der synthet. „ : 2,8 g

Die mit Alkohol gefällten Baryumsalze lösen sich spielend in Wasser; die Lösung des natürlichen Salzes bleibt klar, während die Lösung des synthetischen mit Alkohol gefällten Salzes sobald das Salz gelöst ist, sofort wieder reichlich ein Salz, offenbar eine andere Hydratform, ausscheidet.

Die Calciumsalze.

Die Calciumsalze beider Säuren haben bei 130° getrocknet die gleiche Zusammensetzung $C_3H_7O_6PCa$.

Natürliches Salz gef.: 19,33 % Ca
Synthet. „ gef.: 19,40 % Ca; 14,56 % P
Ber.: $C_3H_7O_6PCa$: Ca = 19,04 %; P = 14,76 %

Ein Unterschied besteht nur in der Zusammensetzung des in vacuo getrockneten Salzes, das natürliche Salz enthält 6,04 % H_2O ($^3/_4$ H_2O = 6,25 %), während das synthetische nur 0,69 % von seinem Gewicht bei 130° verliert.

Beide Salze scheiden sich beim Erwärmen ihrer kaltgesättigten Lösung in schönen, flimmernden Kristallnädelchen aus.

In der Löslichkeit differieren sie kaum. Bei 16° sind in 100 g gesättigter Lösung

2,13 g natürliches wasserfreies Salz und
2,41 g synthetisches Salz.

Die Natriumsalze

beider Säuren sind sehr hygroskopisch und zerfliefsen an der Luft.

Beide werden kristallisiert erhalten, wenn man sie bei niedriger Temperatur in möglichst absolutem Methylalkohol löst und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die Salze scheiden sich dann in mikroskopischen Nädelchen aus, die oft zu Rosetten vereinigt sind. Durch Abdestillieren des Methylalkohols aus sehr verdünnten Lösungen werden glänzende prismatische Nadeln bis zu $^1/_2$ cm Länge erhalten.

Die in vacuo getrockneten Salze entsprechen der Formel:

$C_3H_7O_6\ PNa_2$.

Natürl.: gef.: P = 14,24 %
Synthet.: gef.: P = 14,38 %
Ber: $C_3H_7O_6$ PNa: P = 14,34 %

Die Silbersalze

sind beide lichtempfindlich und wasserlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzen sie sich unter Abscheidung von Silber.

Alkohol fällt sie aus der wässerigen Lösung. Doch kann man sie aus heifser wässeriger Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol in kleinen Portionen umkristallisieren. Beim Erkalten scheiden sich die Silbersalze dann in leichten glasglänzenden klaren Nadeln aus. So erhalten und in vacuo getrocknet nehmen sie Metallglanz an. In der Zusammensetzung unterscheiden sie sich durch $^1/_2$ Wasser. Das natürliche hat die Zusammensetzung $C_3H_7O_6\ PAg_2$, während das synthetische $^1/_2H_2O$ zu enthalten scheint.

Natürl. gef.: Ag = 55,86 %
Synthet. gef.: Ag = 54,87 %
Ber.: $C_3H_7O_6PAg_2$: Ag = 55,94 %; $C_3H_7O_6PAg_2\ ^1/_2H_2O$: Ag = 54,65 %.

Doch ist der Wassergehalt des synthetischen Salzes wegen der enorm leichten Zersetzbarkeit durch heifses Wasser nicht ganz sicher.

Identisch sind also die beiden Säuren nach den Eigenschaften ihrer Salze nicht, wie ja schon die Aktivität der natürlichen Säure diese von der synthetischen unterscheidet.

In der natürlichen Säure ist ein primärer Alkohol des Glyzerins mit der Phosphorsäure verestert. Nun ist gewifs nicht anzunehmen, dafs im Glyzerin das sekundäre Alkoholhydroxyl bei der Veresterung des Glyzerins mit Phosphoräure zuerst angegriffen wird. Im Gegenteil alle bisherigen Beobachtungen haben ergeben, dafs stets der primäre Alkohol vor dem sekundären verestert wird. Nach ihrem Verhalten ist die synthetische Säure, wie oben angegeben dargestellt, einheitlich, sie hat also auch die Konstitution wie die natürliche Säure, sie ist ein Ester eines primären Alkoholhydroxyl des Glyzerins von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.O.P.O_3.H_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

und der Unterschied von der natürlichen Säure scheint lediglich darauf zu beruhen, dafs diese aktiv, die synthetische Säure aber racemisch ist.

Freilich ist die natürliche Säure bei der Darstellung sicher teilweise racemisiert worden, wie die verschiedenen Werte für den spezifischen Drehungswinkel ersehen lassen. Die Werte der Baryumbestimmungen des natürlichen Baryumsalzes müfsten also auf Gemische hindeuten aus wahrer natürlicher und synthetischer Säure, doch liegen die Werte für den Baryumgehalt der Gemische so dicht an das Analysenresultat, das dem natürlichen aktiven Salz die Zusammensetzung $C_3H_7O_6PBa\,{}^1/_2H_2O$ gibt, dafs die beobachtete teilweise Racemisierung hier nicht den Analysenresultaten widerspricht, ja selbst eine wohl nicht anzunehmende Beimengung von 50 % racemisiertem Salz würde sich kaum im Analysenresultat bemerkbar machen. Ein Gemisch von gleichen Teilen $C_3H_7O_6PBa\,{}^1/_2H_2O$ und $C_3H_7O_6PBa\,{}^1/_4H_2O$ enthält Ba = 43,72 % und 3 Tl. Salz + $^1/_2H_2O$ und 1 Tl. Salz + $^1/_4H_2O$ (also 25 % racem. Salz) enthalten Ba = 43,57 %, Werte die nicht arg weit von dem theoretischen und gefundenen $C_3H_7O_6PBa\,{}^1/_2H_2O$: Ba = 43,42 % liegen.

Die Annahme, dafs das natürliche Salz mehr als $^1/_2H_2O$, z. B. $1\,H_2O$ enthält, ist nicht möglich, denn da das synthetische Salz $^1/_4H_2O$ enthält, so mufste das aktive Salz zum mindesten aus 50 % racemischen Salz bestehen, damit die Analysenresultate zu erklären sind, und dann müfsten die Salze durch den ziemlich grofsen Unterschied in der Löslichkeit bequem zu trennen sein; dies ist aber absolut nicht der Fall:

Gemenge von: 1 Tl. $C_3H_7O_6PBa\,1\,H_2O$ + 1 Tl. $C_3H_7O_6PBa\,{}^1/_4H_3O$ enthalten 43,13 % Ba.

3 Tl. $C_3H_7O_6PBa\,1\,H_2O$ + 1 Tl. $C_3H_7O_6PBa\,{}^1/_4H_2O$ enthalten 42,68 % Ba.

Nachtrag.

Während dieser Untersuchungen erschien eine Veröffentlichung von F. B. Power und F. Tutin[1]) „Über die Beziehungen zwischen natürlichen und synthetischen Glyzerinphosphorsäuren“. Diese Autoren geben als Endzweck ihrer Arbeit an, die natürliche und die synthetische Glyzerinphosphorsäure auf ihre Identität zu prüfen. Ich konnte mich dadurch nicht abhalten lassen, meine begonnene Arbeit weiter zu führen,

1. J. chem. Soc. 87, 249 (1905).

deren erste Resultate schon veröffentlicht waren,[1]) ehe die Arbeit von Power und Tutin erschien.

Während ich zuerst die natürliche Säure genau beschrieb, begannen die englischen Autoren mit der Reindarstellung der Salze aus der synthetischen Säure. Sie besprechen meine angefangenen damals veröffentlichten Untersuchungen und halten das natürliche Baryumsalz, dessen Aktivität festgestellt wurde, nicht für sicher rein, da „in keinem Fall von einem Lecithin ausgegangen worden ist, das rein ist. (Bergell B. 33, 2584 (1900).“ Deshalb „schliefst die beobachtende Aktivität nicht die Gegenwart der symmetrischen Säure aus“.

Hierzu ist zu bemerken, dafs Präparate der verschiedensten Herkunft und Reinheit zur Beobachtung der Aktivität dienten. Es wurde mit Ausnahme von Präparat I bis III (s. u.), zu dem ein Handelslecithin verwendet wurde, zur Darstellung der Präparate IV und V die Chlorcadmiumverbindung des Lecithins benützt, die nach der Arbeit Bergells (loc. cit.) das reinste bis dahin bekannte Lecithin lieferte. Ja, die Reinigung wurde noch verbessert bei Präparat IV dadurch, dafs ich die Chlorcadmiumverbindung umkristallisierte. Es wurde also wohl ein nach den bisherigen Kenntnissen aus den reinsten Materialien dargestelltes Präparat mit dem gleichen Erfolg wie bei den anderen Präparaten benützt.

Es besteht natürlich die Möglichkeit, dafs die natürliche Säure ein Gemenge der Isomeren ist, doch ist das sehr wenig wahrscheinlich, und es haben sich auch im Laufe meiner Untersuchungen gar keine Anhaltspunkte dafür ergeben, im Gegenteil: die natürliche Säure verhält sich stets einheitlich.

Der Vorhalt von Power und Tutin, dafs ich die von mir erhaltene synthetische Säure für „einheitlich“ gehalten habe, beruht auf einem Irrtum der englischen Autoren. Sie haben die Stelle B. 37, pag. 3754, Z. 10 von unten in meiner Arbeit übersehen. Dort wird die Einheitlichkeit der synthetischen Säure ausdrücklich angezweifelt. Dafs die Angaben über den Gehalt der Glyzerinphosphorsäure an sogen. Diester unberücksichtigt gelassen waren, ist wohl erklärlich, da ja die oben zitierten Literaturangaben[2]) sich in diesem Punkte vollkommen widersprechen (siehe auch oben: Über die Darstellung der synthetischen Säure). Es war also wohl erlaubt, zuvor erst die

---

1) B. 37. 3753 (1904).

2) P. Carré Cr. 137. 1070 (1903), Adrian und Trillat Bl. XIX. I. 267 (1893) und H. Imbert und G. Belougou Bl. XXI. 936 (1899).

betreffenden unsicheren Angaben der Literatur aufser Betracht zu lassen. Power und Tutin dagegen haben die Angaben, die richtigen und die unrichtigen, ohne Nachprüfung aufgenommen. Meine Untersuchungen aber haben mir später die damalige Vermutung bestätigt, dafs ein Gemenge entsteht. Ob aber Diester, wie Power und Tutin annehmen, oder ein Ester der Pyrosäure vorliegt, mufs unentschieden gelassen werden. (Siehe oben „Über den Diester".)

Power und Tutin scheinen aber den Wassergehalt ihres synthetischen Baryumsalzes übersehen zu haben, denn sie geben ihm die Formel $C_3H_7O_6PBa$ (Ba = 44,70 %), während ihre Analyse Ba = 44,10 % sehr gut auf das Salz $C_3H_7O_6PBa\ ^1/_4\ H_2O$ (Ba = 44,06 %) stimmt. Seinen Wassergehalt gibt das Salz erst völlig bei 180—200° ab. (Siehe oben.)

Ferner ist zu berichtigen die Kristallform des Kalksalzes; es kristallisiert in kleinen mikroskopischen Nädelchen und nicht in Blättchen beim Ausfällen durch Erwärmen. Das Natriumsalz wird durch Erwärmen der methylalkoholischen Lösung auch in Nädelchen kristallisiert erhalten. Nicht präzis ist allerdings meine Ausdrucksweise hinsichtlich der Angabe, dafs die Glyzerinphosphorsäure von Pelouze verschieden ist vom Spaltungsprodukt des Lecithins. Es ist genauer zu sagen, dafs die von mir erhaltene synthetische Säure nicht mit der aus dem Lecithin übereinstimmt. Selbstverständlich ist auch die von Pelouze erhaltene Säure schon deshalb nicht identisch mit der Spaltungssäure, weil diese aktiv, die synthetische racemisch ist.

Praktischer Teil.

I. Natürliche Glyzerinphosphorsäure.

Glyzerinphosphorsaures Baryum aus Lecithin.

Die Darstellung des Baryumglyzerinphosphates aus Lecithin geschieht am besten durch Verseifen des Lecithins mit einer Lösung von Baryumhydroxyd in kochendem wässerigen Alkohol.

Zu einer kochenden Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Baryumhydroxyd (2 Mol.) in ca. 80 % Alkohol gieſst man die alkoholische Lecithinlösung und schüttelt tüchtig. Nach 5—10 Min. saugt man die heifse Lösung ab. Der Niederschlag, der alles Baryumglyzerinphosphat und den gröfsten Teil der Baryumseifen enthält,

wird nochmals mit heifsem Alkohol ausgezogen und dann auf Ton, besser in vacuo, vom Alkohol befreit. Aus der alkoholischen Mutterlauge kann man nach sehr starkem Konzentrieren und Auskristallisierenlassen der gelösten Seifen mit Pikrinsäure das Cholin fällen.

Der das Baryumglyzerinphosphat und die Baryumseifen enthaltende alkoholfeuchte Niederschlag wird getrocknet und dann wiederholt mit kaltem Wasser ausgelaugt. Aus der wässerigen Lösung wird mit Kohlensäure überschüssiges Baryumhydroxyd gefällt und die Lösung auf dem Wasserbad konzentriert. Dabei scheidet sich in Lösung gegangenes Baryumkarbonat aus. Die konzentrierte Lösung wird dann in Alkohol gegossen. Der Niederschlag setzt sich langsam ab. Dann wird der gröfste Teil der Flüssigkeit abgehebert und der schleimige Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen in vacuo löst man den Niederschlag wieder in Wasser und fällt ihn mit Alkohol. Dies wird mehrmals wiederholt. Ausbeute ca. 85 % der Theorie.

Will man das Baryumsalz der Glyzerinphosphorsäure aus frischem Lecithin, das aus dem Eigelb über die Chlorcadmiumverbindung nach P. Bergell (loc. cit.) isoliert wird, darstellen, so ist es nicht nötig, erst das freie Lecithin zu isolieren, sondern man kann direkt die Chlorcadmiumverbindung verseifen.

Das Baryumsalz der natürlichen Glyzerinphosphorsäure ist, wenn es mit Alkohol gefällt wurde, aufserordentlich leicht in kaltem Wasser löslich. Es setzt sich beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung teils als kristallinische Haut an die Gefäfswand, teils fällt es pulvrig aus. Unter dem Mikroskop erkennt man, dafs das durch Erwärmen gefällte Salz aus kleinen Nädelchen besteht, die sich zu Prismen- und Rosettenformen vereinigt haben.

Alkohol fällt es aus verdünnter Lösung als schleimigen Niederschlag, aus konzentrierter Lösung in kompakten Flocken.

Das Salz besafs, sei es, dafs es durch Erhitzen der Lösung oder durch Versetzen mit Alkohol gefällt war, nach dem Trocknen bei 105° den gleichen Baryumgehalt, welcher der Formel $C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$ entsprach.

Analyse	Angew. Substanz	gef.: $BaSO_4$	Ba in Prozent
I	0,5118	0,3777	43,43
II	0,4536	0,3382	43,88
III	0,1571	0,1156	43,31
IV	0,1773	0,1309	43,46
V	0,8974	0,6593	43,24

Ber.: $C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$: Ba = 43,42 %

Für Analyse I war das Salz sechsmal mit Alkohol, für Analyse II neunmal, für III wurde das Salz erst zweimal für IV neunmal mit Alkohol und dann durch Erwärmen der wässerigen Lösung gefällt, für V war das Salz durch Verseifen des Lecithins, das nach Ulpiani (loc. cit.) aus Eigelb gewonnen war, in der Kälte dargestellt und dreimal mit Alkohol gefällt worden.

Von dem durch Kochen gefällten Salz war bei 10° in 11,6323 g gesättigter Lösung 1,5590 g und in 10,5862 g gesättigter Lösung 1,4723 g (bei 105° konstant) enthalten, mithin enthielten 100 g ges. Lösung bei 10°: 13,41 g resp. 13,92 g $C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$. Die Lösung war sieben Stunden bei 10° mit dem überschüssigen Salz unter häufigem Umschütteln in Berührung.

Es ist nötig für die Löslichkeitsbestimmung, das durch Kochen gefällte Salz zu isolieren und nicht das mit Alkohol gefällte Salz durch Erwärmen zu fällen und mit der Lösung stehen zu lassen, denn da das Salz alkoholhaltig ist, so würde die wässerige Lösung auch Alkohol enthalten; in dem verdünnten Alkohol ist das Salz aber schwerer löslich als in Wasser:

10,5094 g Lösung bei 10° ges. enthielten 0,8900 g, die bei 105° getr. waren; also in 100 g Lösung bei 10°: 8,47 g $C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$.

Seinen Wassergehalt gibt das Salz bei höherer Temperatur nur langsam ab. Erst bei 200° ist es wasserfrei, während das lufttrockene Salz in vacuo $^1/_2H_2O$ und dieses bei 105° noch $^1/_4H_2O$ verliert.

0,7634 g lufttrockenes durch Kochen gefälltes Salz verloren in vacuo über Schwefelsäure 0,0237 g, d. s. 3,07 % und dieses in vacuo konstante Salz verlor bei 105° noch 0,0078 g, d. s. 1,05 %.

Ber.: $C_3H_7O_6PBa\,1^1/_4H_2O : {}^1/_2H_2O = 2{,}75\,\%$
$C_3H_7O_6PBa\,{}^3/_4H_2O : {}^1/_4H_2O = 1{,}41\,\%$

0,7322 g bei 105° konst. Salz verl. bei 180—185°: 0,0110 g, d. s. 1,50 %.

Ber.: $C_3H_7O_6PBa\,{}^1/_2H_2O : {}^1/_4H_2O = 1{,}43\,\%$

Erst bei 200° wird das Salz wasserfrei.

Folgende kleine Tabelle veranschaulicht wie schwer das Wasser abgegeben wird: Angewendet wurden 0,4334 g durch Kochen gefälltes bei 105° konst. Salz.

	150°	180°	200°
Gesamtverlust in g	0,0028	0,0079	0,0132
„ „ %	0,65	1,82	3,05

Ber.: $C_3H_7O_6PBa\,{}^1/_2H_2O : {}^1/_2H_2O = 2{,}86\,\%$

Die Untersuchungen der optischen Aktivität wurden mit dem Baryumsalz ausgeführt, weil sich dieses wegen der Zersetzlichkeit der Glyzerinphosphorsäure in wässeriger Lösung besser dazu eignet, als die Säure selbst. Zur Untersuchung der Aktivität dienten folgende Präparate:

I. Präparat: Dargestellt durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von käuflichem Lecithin (von E. Merck) in siedendes Barytwasser und gereinigt durch öfteres wiederholtes Ausfällen aus wässeriger Lösung mit absolutem Alkohol. Das Salz zeigte schwache Linksdrehung; die Drehung erreichte aber mehr als die doppelte Stärke, wenn die Verseifung des Lecithins in der Kälte erfolgte, nämlich bei dem:

II. Präparat: Chlorcadmiumverbindung des Lecithins, aus einem Handelspräparat nach A. Strecker (loc. cit.) gewonnen, wurde direkt hydrolisiert durch mehrstündiges Schütteln mit 10 proz. Baryumhydroxydlösung in der Kälte; zur Reinigung des gebildeten Glyzerinphosphoates diente tagelanges Digerieren der wässerigen Lösung mit Blutkohle und dreimalige Ausfällung mit Alkohol.

III. Präparat: Das II. Präparat des glyzerinphosphorsauren Baryums wurde in wässeriger Lösung 9 Stunden lang gekocht und dann, nach dem Abfiltrieren von einer geringen flockigen Ausscheidung, durch Ausfällen mit Alkohol wieder isoliert. Es zeigte nunmehr eine um 31,5 % schwächere Drehung, war also partiell racemisiert.

IV. Präparat: Lecithin wurde nach den Angaben von P. Bergell (loc. cit.) aus Eidottern frisch extrahiert und in die Cadmiumchloridverbindung übergeführt. Ich fand, dafs dieses Doppelsalz sich gut reinigen läfst durch Umkristallisieren aus einer Mischung von Essigester und Sprit. (2 Vol. des ersteren mit 1 Vol. 80 proz. Alkohol); es ist darin in der Wärme leicht, in der Kälte sehr wenig löslich und kristallisiert daraus in schneeweifsen, mikroskopischen Nadeln. Aus dem derart gereinigten Cadmiumsalze gewann ich das glyzerinphosphorsaure Baryum so, wie bei dem II. Präparat beschrieben ist; es ergab merkwürdiger Weise genau dieselbe spez. Drehung wie dieses.

V. Präparat: Bei der üblichen Isolierung des Lecithins in der Wärme (nach Bergell z. B. erhitzt man 6 Stunden lang mit Alkohol unter Rückfluſs) ist eine partielle Racemisierung nicht ausgeschlossen, nach den Versuchen von Ulpiani (loc. cit.) sogar sehr wahrscheinlich. Um die Racemisierung zu vermeiden, habe ich Lecithin bei gewöhnlicher Temperatur aus Eigelb nach Ulpiani (loc. cit.) mittels einer Mischung von 3 Tl. Alkohol und 1 Tl. Äther extrahiert. Das Cadmium-

chloridsalz des Lecithins lieferte wieder mit Barytwasser in der Kälte das Salz der Glyzerinphosphorsäure, welches, genau wie bei den früheren Versuchen gereinigt, eine um über 17 % gröfsere (verglichen mit Präparat IV) spez. Drehung zeigte.

Nachstehende Tabelle gibt die ermittelten Drehungen der wässerigen Barytsalzlösungen (ber. für wasserfreies Salz) als Mittel von 6—10 Ablesungen an:

Präparat	c	l	t	α_D	$(\alpha)_D$
I	20,048	2	14	—16,4′	—0,68°
II	35,322	2	16	—1°2,1′	—1,46°
III	25,387	2	17	—30,5′	—1,00°
IV	44,974	2	18	—1°18,8′	—1,46°
V	36,264	2	21	—1°14,5′	—1,712°

Das Calciumsalz

der natürlichen Glyzerinphosphorsäure, von Strecker (loc. cit.) schon kurz beschrieben, erhält man aus dem Baryumsalz durch stundenlanges Schütteln mit frischgefälltem Calciumsulfat, oder reiner durch genaues Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure und Helianthin als Indicator, denn die sauren glyzerinphosphorsauren Salze sind neutral auf Helianthin; titriert man also bis zur sauren Reaktion auf Helianthin, so hat man genau die Hälfte des Baryums ausgefällt, und kann durch Zusatz der gleichen Menge der verbrauchten Schwefelsäure das Baryum ganz in Baryumsulfat überführen. Die freie Säure wird dann mit Calciumcarbonat und Caliumhydroxyd gesättigt.

Durch Erwärmen der wässerigen Lösung ausgefällt bildet das Salz flimmernde Kristallnädelchen. Beim Trocknen über Schwefelsäure in vacuo hält es noch Kristallwasser zurück ($^3/_4$ Mol.), welches in der Wärme abgegeben wird: 0,8817 g Subst. (in vacuo getrocknet) verloren bei 130°: 0,0551 g H_2O, d. s. 6,25 %

Ber.: $C_3H_7O_6PCa\,^3/_4H_2O$: $^3/_4H_2O$ = 6,04 %.

Das bei 130° getrocknete Salz ist wasserfrei: 0,3173 g Subst. gaben 0,0859 g CaO, d. s. 19,33 % Ca, ber.: $C_3H_7O_6PCa$: Ca = 19,04 %[1]).

1) Das Calcium wurde als Oxalat in essigsaurer Lösung gefällt, das von ein wenig Phosphorsäure durch Auflösen in Salzsäure und wieder Ausfällen mit Ammoniumacetat unter Zusatz von etwas Ammoniumoxalat befreit wurde.

Die Löslichkeit wurde bei 16° und 18° bestimmt.

Bei 16° waren in 7,0283 g Lösung 0,1494 g Calciumsalz

„ 18° „ „ 8,6555 g „ 0,2268 g „

(bei 130° getr.). Mithin sind

bei 16° in 100 g gesättigter Lösung 2,13 g $C_3H_7O_6PCa$

„ 18° in 100 g „ „ 2,62 g $C_3H_7O_6PCa$

Wenngleich das Baryumsalz wegen seiner viel gröfseren Löslichkeit für die Bestimmung der optischen Aktivität den Vorzug verdiente, so war es doch erwünscht, das Resultat mit dem gewifs einheitlichen schön kristallisierenden Calciumsalz zu kontrollieren.

Es ergab als Mittel von 10 Ablesungen eine spez. Linksdrehung $(\alpha)_D$ —2,09°; Drehungsvermögen:

c 2,193, l 2, t 16°, α_D —5,5′, $[\alpha]_D$ —2,09°.

Natriumglyzerinphosphat aus Lecithin.

Zu einer wässerigen Lösung des Baryumsalzes wird vorsichtig so viel Sodalösung gegeben, bis gerade alles Baryum ausgefällt ist. Die vom Baryumcarbonat abfiltrierte Lösung wird dann auf dem Wasserbad eingedampft. Es hinterbleibt ein sehr hygroskopischer Sirup, der in der Kälte oder in vacuo über Schwefelsäure glasig erstarrt und mit Lösungsmittel in der Kälte verschmiert, beim Kochen fest wird ohne sich zu lösen und beim Abkühlen wieder verschmiert. Verhältnismäfsig leicht aber langsam löst er sich, indem er zuerst fest wird, in Methylalkohol in der Kälte bei 0° bis —5°; von wenigen Flocken, die von überschüssiger Soda herrühren, wird abfiltriert. Kocht man dann die klare methylalkoholische Lösung, so fällt das Natriumsalz im ersten Augenblick in weifsen Flocken aus, die sich aber gleich in ein weifses Kristallpulver verwandeln, das sich bei längerem Kochen vermehrt und beim Abkühlen wieder leicht löst. Unter dem Miksroskop sieht man in einem Tropfen der heifsen Suspension des Niederschlags kleine rundliche Kristallkörnerchen sehr schnell hin nnd her schiefsen, die plötzlich stillstehen und sofort zerfliefsen; sie sind undeutliche Rosetten von Nädelchen.

Auch mit Äther wird das Salz aus der methylalkoholischen Lösung als weifses Pulver gefällt.

Zur Analyse wurde das in vacuo über Schwefelsäure getrocknete durch Kochen gefällte Salz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure zersetzt, und die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur zweimal gefällt:

0,2180 g Subst. gaben 0,1115 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. P = 14,24 %.
Ber.: $C_3H_7O_6PNa_2$: P = 14,34 %.

Das Silbersalz

der natürlichen Glyzerinphosphorsäure gewinnt man aus dem Baryum- oder Natriumsalz durch Fällen desselben mit der berechneten Menge einer wässerigen Lösung von Silbernitrat. Das Silbersalz fällt als voluminöser weifser Niederschlag aus, der sich auch nach halbstündigem Stehen schwer filtrieren läfst. Während zwölfstündigen Stehens scheidet das Filtrat noch eine weitere Menge des Salzes aus, die sich in glänzende Nädelchen, zu Rosetten vereinigt, an der Gefäfswand absetzt. Das Silbersalz färbt sich am Licht dunkel, besonders leicht, wenn es feucht ist. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und wird aus der Lösung mit Alkohol wieder flockig gefällt. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet es sich in Nädelchen aus, ebenso, wenn man die wässerige Lösung sehr langsam mit Alkohol fällt, indem man sie in einem Exsikkator, der mit Alkohol beschickt ist, stehen läfst.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Silber und Bildung eines Silberspiegels. Es gelingt aber das Salz in kleineren Portionen aus Wasser umzukristallisieren, wenn man folgendermafsen verfährt, wobei sich allerdings ein Teil des Salzes zersetzt:

Man kocht das Silbersalz mit Wasser kurze Zeit und filtriert kochend. Die ganz schwarze Lösung läfst sich völlig klar und farblos filtrieren. Zu dem kochenden Filtrat setzt man vorsichtig so viel Alkohol, dafs gerade noch alles gelöst ist, event. filtriert man noch einmal. Die heifse Lösung scheidet bei langsamem Abkühlen auf 0° das Salz in feinen dünnen glasglänzenden Nädelchen aus, die beim Abfiltrieren filzartig zusammenpappen und metallisch glänzend werden, so dafs sie wie ein Stückchen Stanniol aussehen. Das Filtrat kann man wieder kochend mit Alkohol fällen, und dies bis zur Erschöpfung wiederholen.

0,2029 g des so erhaltenen und in vacuo über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurden nach Gay-Lussac mit $^1/_{10}$ n HCl titriert, sie gebrauchten 10,58 ccm $^1/_{10}$ n HCl, dem entsprechen 55,86 % Ag.
Ber.: $C_3H_7O_6PAg_2$: Ag = 55,94 %.

In anderen Lösungsmitteln ist das Silbersalz unlöslich.

II. Synthetische Glyzerinphosphorsäure.

a) Veresterung von Glyzerin mit Phosphorsäure.

Phosphorsäure bei 150° resp. 170° getrocknet.

H. Imbert und G. Belugou (loc. cit.) und P. Carré (loc. cit.) haben beim Zusammengeben von Glyzerin und Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine enorme Veresterung mit der von H. Imbert und J. Pagès (loc. cit.) angegebenen mafsanalytischen Methode gefunden, die aber nach kurzer Zeit wieder zurückgeht. Da die Beobachtung dieser Autoren die Annahme eines labilen Esters des Glyzerins mit der Phosphorsäure zuläfst, so versuchte ich diesen Ester zu fassen. Es gelang aber nicht, diesen Ester präparativ zu isolieren, da er, wie unten gezeigt werden wird, überhaupt nicht existiert.

Die Isolierung der Ester des Glyzerins und der Phosphorsäure als Baryumsalze geschieht, indem man das zähflüssige Gemenge von Glyzerin- und Phosphorsäure in Eiswasser gieſst und dann unter Eiskühlung mit Baryumcarbonat und zuletzt mit Baryumhydroxyd neutralisiert. Das Baryumphosphat wird abgesaugt und im Filtrat fällt man überschüssiges Baryumhydroxyd mit Kohlensäure. Die auf dem Wasserbad eingeengte Lösung scheidet Baryumcarbonat ab, das offenbar durch Kohlensäure in Lösung gehalten worden ist. Dann wird die konz. Lösung mit Alkohol gefällt und nach dem Absetzen des schleimigen Niederschlages abgehebert und abgesaugt. Das in vacuo vom Alkohol befreite Salz wurde wieder in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Die Aufarbeitung der verschiedenen Versuche geschah stets auf diese eben beschriebene Weise.

I. Zu 46 g Glyzerin (durch Erhitzen auf 180° getrocknet) ($^1/_2$ Mol.) wurden unter Eiskühlung 49 g Phosphorsäure (bei 150° getrocknet) ($^1/_2$ Mol.) in kleinen Portionen gegeben und nach 100 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur aufgearbeitet. Ausbeute 1,9 g Baryumglyzerinphosphat.

II. Zu 30,7 g obigen Glyzerins wurden 32,7 g obiger Phosphorsäure unter Eiskühlung gegeben und nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur aufgearbeitet. Ausbeute 0,8 g Baryumsalz.

III. 34,7 g Glyzerin wurden mit 38 g Phosphorsäure ohne jede Vorsichtsmafsregel versetzt und nach 2 stündigem Stehen aufgearbeitet. Ausbeute 0,2 g Baryumsalz.

Nur die maßanalytische Methode H. Imbert und J. Pagès (loc. cit.) schien das Vorhandensein des angeblichen Esters anzudeuten, und zwar war mehr „Ester“ vorhanden, je schärfer die Phosphorsäure getrocknet war.

Zu den folgenden Versuchen wurde Glyzerin in vacuo destilliert (Sdp. unter 13 mm bei 173°).

IV. Zu 4,6 g Glyzerin wurden 4,9 g Phosphorsäure (getr. bei 150°) ohne Kühlung gegeben und nach $1^1/_2$ Stunden filtriert. Zur Neutralisation wurden verbraucht:

1. Auf Helianthin 26,19 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. Auf Phenolphthaleïn 26,4 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. Auf Phenolphthaleïn mit $CaCl_2$-Zusatz: 24,25 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Es ist kein Diester vorhanden und verestert sind also 7,75 % der ursprünglich vorhandenen Phosphorsäure.

Nach $2^1/_2$ Stunden wurde die Menge aufgearbeitet. Sie gab nur 0,2 g Baryumsalz statt 0,7 g wie nach der Titration zu erwarten war.

Für die folgenden Versuche wurde die Phosphorsäure bei 170° getrocknet.

V. Zu 46 g Glyzerin wurden ohne Kühlung 49 g Phosphorsäure gegeben und sofort titriert:

1. 22,1 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. 21,8 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. 17,1 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Verestert also 22,7 % der Phosphorsäure. Davon: „Monoester“ 18,63 %, „Diester“ 4,07 %.

Nach 1 Stunde titriert:

1. 30,61 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. 28,88 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. 25,40 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Verestert also 17 % der vorhandenen Phosphorsäure. Davon „Monoester“ 11,3 %, „Diester“ 5,7 %.

Es müssen also 25 g Baryumsalz erhalten werden. Die Aufarbeitung aber gab nur 2 g.

VI. Zu 46 g Glyzerin wurden 49 g Phosphorsäure unter Eiskühlung gegeben und sofort titriert:

1. 27,45 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. 25,40 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. 23,00 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Verestert: 16,21 %, davon „Monoester“ 8,74 %, „Diester“ 7,47 %.

Nach 1 Stunde:

1. 34,15 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. 32,65 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. 27,60 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Verestert 19,18 %, davon „Monoester“ 14,79 %, „Diester“ 4,39 %.

Statt der 28,8 g Baryumsalz, die nach der Titration zu erwarten waren, wurde nur 1 g erhalten. Die Resultate des Versuches VI kommen denen der französischen Autoren sehr nahe.

Untersuchung der angewendeten Phosphorsäure.

Phosphorsäure bei 150° getrocknet.

Nachweis der Pyrosäure. Versetzt man die wässerige Lösung der bei 150° getrockneten Phosphorsäure mit wässerigem Silbernitrat, so tritt bei genügendem Zusatz eine leichte weifse Trübung ein. Auf Zusatz von wenig Sodalösung fällt ein weifser Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber aus, mehr Soda fällt dann das gelbe Silberorthophosphat.

Der Nachweis der Pyrosäure gelingt auch nach der Methode von P. Sabatier (loc. cit.): Man versetzt die wässerige Lösung der zu untersuchenden Säure mit Ammoniumchlorid, Ammonacetat und Magnesiumchlorid und erwärmt dann 3—4 Stunden im kochenden Wasserbad. Ein reichlicher weifser Niederschlag zeigte auch hier deutlich die Anwesenheit der Pyrosäure an.

Die Titration nach H. Imbert und J. Pagès wurde auch auf diese Säure allein angewendet. Die Pyrosäure mufs sich hierbei wie der Monoester verhalten und die Metasäure wie der Diester:

1. 23,12 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. 23,17 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. 21,45 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Sie enthält also keine Metasäure, dagegen 7,33 % Pyrophosphorsäure.

Phosphorsäure bei 170° getrocknet (während 17 Stunden).

Die Titration gab: 1. 19,71 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. 17,59 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. 14,1 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Sie enthält also: 10,75 % Metasäure
17,71 % Pyrosäure.

Diese leichte Umwandlung der Orthophosphorsäure bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur erklärt wohl die anormale Veresterung der französischen Autoren, denn mit einer nahezu 100proz. Orthophosphorsäure konnte ich keinen anormalen Verlauf der Veresterung bemerken.

Veresterung mit nahezu 100proz. Phosphorsäure.

Die kristallisierte käufliche Phosphorsäure (E. Merck) $H_3PO_4{}^1/_2H_2O$ [1]) wurde bei 110° bis zur Konstanz getrocknet, sie war dann nahezu 100prozentig:

0,1092 g H_3PO_4 gebrauchten nach H. Imbert und J. Pagès
1. 10,80 ccm $^1/_{20}$ n KOH
2. 11,15 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. 11,00 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Sie ist also 98,7prozentig und enthält weder Metasäure noch Pyrosäure.

Diese 99proz. Säure diente zur Veresterung mit in vacuo destilliertem Glyzerin: zu 46 g Glyzerin wurden langsam 49 g Phosphorsäure unter Eiskühlung gegeben und titriert:

Nach $1^1/_2$ Stunden 1. 40,5 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. 39,7 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. 39,0 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Diester 1,97 %, Monoester 1,73 %.

Nach $47^1/_2$ Stunden 1. 20,7 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. 20,8 ccm $^1/_{20}$ n KOH mehr
3. 20,25 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Monoester 2,6 %, kein Diester.

Nach 70 Stunden 1. 16,65 ccm $^1/_{10}$ n KOH
2. 16,85 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr
3. 16,23 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr.

Monoester 3,68 %, kein Diester.

Der bei der Titration nach $1^1/_2$ Stunden gefundene Diester ist wohl auf falsche Beobachtung des sehr unscharfen Umschlages zurückzuführen. Bei der Aufarbeitung nach 70 Stunden wurden 2,2 g Baryumsalz erhalten, entsprechend 1,5 % Ester.

---

1) 0,1518 g Säure gebrauchten zur Neutralisation auf Helianthin 13,9 ccm $^1/_{10}$ n KOH und auf Phenolphtaleïn noch 13,99 ccm $^1/_{10}$ n KOH mehr, d. s. also 89,94 % H_3PO_4. Ber.: $H_3PO_4{}^1/_2H_2O$: 91,59 % H_3PO_4.

b) Darstellung des reinen synthetischen Baryumsalzes.

Zur Darstellung eines reinen Salzes ist es also nötig von nicht zu scharf getrockneter Phosphorsäure auszugehen und bei der Veresterung zu hohe Temperaturen zu vermeiden. Am besten erhitzt man die reine Phosphorsäure mit trockenem Glyzerin in molekularen Mengen im kochenden Wasserbad einige Tage und arbeitet die Masse dann nach dem Erkalten wie oben angegeben auf. Man erhält so ein einheitliches Salz von konstanten Eigenschaften. In dieses eine Salz lassen sich alle Estergemenge, die man bei höherer Temperatur oder mit scharf getrockneter Phosphorsäure erhält, durch einfaches Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, die den Diester resp. Pyroester verseift, zurückführen.

Synthetisches glyzerinphosphorsaures Baryum.

Es ist wie das natürliche Salz in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Auch hier findet man, dafs das in Alkohol gefällte Salz sich sehr leicht in Wasser löst, doch sobald alles gelöst ist, fällt sofort ein feinpulveriger Niederschlag, der bedeutend schwerer löslich ist als das mit Alkohol gefällte Salz.

Erwärmt man die wässerige Lösung des Salzes auf dem Wasserbad, so scheidet es sich als kristallinischer Niederschlag ab. Unter dem Miskroskop erkennt man rundliche, rosettenähnliche Körperchen, die sich bei starker Vergröfserung zu strahligen Aggregaten verwaschener Säulchen auflösen.

Dieses durch Kochen gefällte Salz wurde bei 105° getrocknet und analysiert.

Präp.	Angewendet	Gef.: $BaSO_4$	Ba %
I	0,2939	0,2191	43,87
II	0,6156	0,4594	43,92
III	0,5049	0,3786	44,13
IV	0,2345	0,1765	44,30
V	0,5006	0,3757	44,17

Ber.: $C_3H_7O_6PBa\,^1/_4H_2O$: Ba = 44,05 %.

Der Baryumgehalt des wasserfreien Salzes differiert so erheblich von den Analysen, dafs er nicht in Betracht kommen kann: $C_3H_7O_6PBa$: Ba = 44,70 %.

Die Präparate der Analyse I—III waren je einmal, das der Analyse IV zweimal und das von V dreimal durch Erwärmen gefällt.

Das Präparat der Analyse IV wurde auch mit Alkohol gefällt und nach dem Trocknen bei 105° analysiert:

Angew.: 0,6583 g, gef.: 0,4855 g $BaSO_4$, d. s. 43,41 % Ba.
Ber.: $C_3H_7O_6PBa\,^1/_2H_2O$: Ba = 43,46 %.

Zur Zerstörung einer event. Beimengung des Baryumsalzes eines Diesters oder Esters der Pyrosäure wurde das Baryumsalz mit sehr verdünnter Schwefelsäure im Überschufs (auf 400 ccm Lösung kam ca. 1 g Schwefelsäure-Überschufs) 2 Stunden lang gekocht und das Baryumsalz dann wie gewöhnlich isoliert.

Nach dem Fällen durch Erwärmen wurde es bei 105° getrocknet und analysiert:

0,4282 g Subst. gaben 0,3180 g $BaSO_4$ und 0,1491 g Mg_2P_2O, d. s. 43,71 % Ba und 9,70 % P.
Ber.: $C_3H_7O_6PBa\,^1/_4H_2O$: Ba = 44,05 %; P = 9,94 %.

Das durch Kochen gefällte Baryumsalz ist also nicht durch Beimengung von Diester oder Ester der Pyrosäure verunreinigt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit mufs man auch hier das durch Erwärmen gefällte Salz anwenden, um zu richtigem Resultat zu gelangen:

Bei 10° enthielten:
I. 9,3215 g gesättigte Lösung 0,2575 g und
II. 9,6292 g „ „ 0,2682 g
bei 105° konstantes Salz. Also sind in 100 g gesättigter Lösung bei 10°
I. 2,76 g und II. 2,78 g $C_3H_7O_6PBa\,^1/_4H_2O$.

Das mit Alkohol gefällte Salz in Wasser gelöst und durch Kochen gefällt und mit der Lösung bei 10° stehen gelassen, gibt auch hier einen zu niedrigen Wert:

7,9600 g Lösung enthielten 0,1694 g bei 105° konstantes Salz. Demnach sind in 100 g bei 10° gesättigter Lösung nur 2,13 g $C_3H_7O_6PBa\,^1/_4H_2O$.

Seinen Wassergehalt gibt das Salz erst bei 180—200° völlig ab. Das lufttrockene Salz und das in vacuo getrocknete haben keinen nennenswerten Mehrgehalt an Wasser als das bei 105° getrocknete:

0,8771 g luftrockenes Salz verloren in vacuo 0,0058 g, d. s. 0,66 %, und das in vacuo konstante Salz verlor bei 105° 0,0050 g, d. s. 0,57 %.

Folgende Tabelle gibt den Wasserverlust des bei 105° getrockneten Salzes wieder:

Temperatur	Angewendet 0,5065 g		Angewendet 0,5666 g	
	Gesamtverlust		Gesamtverlust	
	in g	in %	in g	in %
150°	0,0050	0,99 (185°)	0,0058	1,02
180°	0,0087	1,72	0,0080	1,43
200°	—	—	0,0102	1,80

Ber.: $C_3H_7OPBa\,{}^1/_4\,H_2O$: ${}^1/_4\,H_2O = 1{,}45\,\%$.

Bei 200° war leichte Bräunung eingetreten.

Das synthetische Calciumsalz

wird aus dem reinen Baryumsalz am besten durch Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure und Neutralisation mit Calciumcarbonat und Calciumhydroxyd gewonnen.

Es fällt beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung in schönen flimmernden Kristallnädelchen aus. Das lufttrockene Salz verliert beim Erwärmen auf 130° kaum nennenswerte Mengen Wasser. 0,6532 g lufttrockenes Salz verlieren in vacuo 0,0019 g, d. s. 0,29 % und dieses Salz verliert bei 130° noch 0,0045 g, d. s. 0,69 %. ($C_3H_7O_6PCa\,1\,H_2O$: $H_2O = 7{,}95\,\%$.)

Das bei 130° konstante Salz wurde analysiert durch Oxydieren im Einschmelzrohr, Fällen des Calciums in essigsaurer Lösung als Oxalat. Im Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Phosphorsäure als Molybdat gefällt, filtriert, wieder gelöst und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt:

0,6252 g gaben 0,1698 g CaO und 0,3270 g $Mg_2P_2O_7$.

Gef.: $Ca = 19{,}40\,\%$; $P = 14{,}56\,\%$.

Ber.: $C_3H_7O_6PCa$: $Ca = 19{,}04\,\%$; $P = 14{,}76\,\%$.

Die Löslichkeit wurde bei 16° bestimmt.

I. 13,7713 g ges. Lösung gaben 0,3185 g und

II. 10,1975 g ges. Lösung gaben 0,2571 g bei 130° konstantes Calciumsalz, also enthalten 100 g bei 16° ges. Lösung I. 2,31 g, II. 2,52 g $C_3H_7O_6PCa$.

Das Calciumsalz, welches aus dem Baryumsalz durch Schütteln mit Gips gewonnen wurde, hielt kolossal viel Gips zurück (Prüfung mit $BaCl_2$ in verdünnter HCl), von dem es weder durch Ausfällen in der Wärme noch durch partielle Lösung getrennt werden konnte, es

behielt stets auch nach 2maligem (Analyse III) und 3maligem (Analyse IV und V) Ausfällen durch Erwärmen seine gleiche Zusammensetzung:

Analyse	Angew.	Gef. CaO	Ca %
I	0,5002	0,1395	19,92
II	0,4263	0,1206	20,23
III	0,2867	0,0799	19,91
IV	0,4278	0,1193	19,92

V. Angewendet 0,3693 g.

Gef.: 0,2508 g $CaSO_4$ und 0,1778 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 19,80 % Ca und 13,40 % P.

Ber.: $C_3H_7O_6PCa$: Ca = 19,04 % und P = 14,76 %.

Das Salz war also nicht gipsfrei zu erhalten.

Synthetisches Natriumglyzerinphosphat.

Das Natriumsalz wird aus dem Baryumsalz genau so erhalten, wie das der natürlichen Säure. Es verhält sich allen Lösungsmitteln gegenüber ganz genau so wie dieses und läfst sich genau so aus Methylalkohol durch Erwärmen umkristallisieren. Es kommt aus Methylalkohol beim Erwärmen in kleinen mikroskopischen Nädelchen, die zu Rosetten vereinigt sind. Beim Eindampfen der sehr verdünnten methylalkoholischen Lösung wurde es zum Teil in $^1/_2$ ccm langen glasglänzenden prismatischen Nadeln erhalten. Auch Äther fällt es pulverig.

Nach der Oxydation im Rohr mit Salpetersäure gaben 0,2273 g in vacuo getrocknetes durch Kochen gefälltes Salz 0,1174 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 14,38 % P. Ber.: $C_3H_7O_6PNa_2$: P = 14,34 %.

Das Silbersalz.

wird genau wie das der natürlichen Säure durch Fällen der Baryum- oder Natriumsalzlösung mit Silbernitratlösung gewonnen. Der weifse flockige Niederschlag wird aber bald kristallinisch, wie das Flimmern der sich bildenden Kriställchen zeigt. Es verhält sich allen Lösungsmitteln gegenüber ebenso wie das natürliche Salz und läfst sich auch aus heifsem Wasser und Alkohol umkristallisieren und in glasglänzenden Nädelchen gewinnen. Diese aber haben nach Gay-Lussac, mit $^1/_{10}$ n HCl titrimetrisch bestimmt eine andere Zusammensetzung als das natürliche Salz:

0,1722 g in vacuo const. Salz gebrauchen 8,82 cm $^1/_{10}$ n HCl, d. s. 54,87 % Ag.

Ber.: $C_3H_7O_6PAg_2{}^1/_2H_2O$: Ag = 54,65 %.

Allerdings ist der Wassergehalt nicht ganz sicher, da das Salz sich sehr leicht zersetzt. Aus der längere Zeit erwärmten Lösung fällt auf Alkoholzusatz ein Salzgemenge mit bedeutend weniger Silber (31—32 %): 0,2551 g in vacuo konst. gebr. 7,58 ccm $^1/_{10}$ n NH_4SCN, d. s. 32,09 % Ag und eine direkte Fällung gab:

0,3675 g: 0,1510 g AgCl, d. s. 30,93 % Ag.

c) Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen synthetischen Baryumsalze.

Baryumsalz durch Veresterung in der Kälte gewonnen.

Das durch Veresterung von reinem Glyzerin und 100proz. reiner Phosphorsäure in der Kälte erhaltene Salz (s. o.) ist völlig identisch mit dem oben beschriebenen Salz $C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$: Das durch Kochen gefällte und bei 105° getrocknete Salz wurde analysiert:

0,3492 g Sbst. gaben 0,2618 g $BaSO_4$, d. s. 44,12 % Ba.

Ber.: $C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$: Ba = 44,06 %.

Der Wassergehalt wird auch sehr schwer abgegeben: 0,4817 g verloren bei 150° 0,0020 g, d. s. 0,41 %, bei 180° im ganzen 0,0028 g, d. s. 0,58 %, und bei 200° 0,0078 g, d. s. 1,62 %.

Ber.: $C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$: $^1/_4H_2O$ = 1,45 %.

Die Salze aber, die in der Kälte mit der unreinen bei 150° resp. 170° getrockneten Phosphorsäure dargestellt wurden, schwanken sehr in ihrem Baryumgehalt: Analyse I und II sind mit Präparaten verschiedener Darstellung aus der bei 150° getrockneten Säure gemacht, III und IV mit einem Präparat, das mit der bei 170° getrockneten Säure erhalten worden war, IV ist das Präparat der Analyse III, das aber noch mit überschüssiger Schwefelsäure zur Verseifung event. Diesters oder Esters der Pyrosäure gekocht worden war.

Analyse	Angewendet bei 105° getr.	Gef.: Ba SO_4	Ba %
I	0,5046	0,4592	44,70
II	0,4007	0,3021	44,37
III	0,3773	0,2780	43,37
IV	0,4152	0,3061	43,39

Bei Analyse II wurde auch der P-Gehalt bestimmt.

Gef.: 0,1454 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 10,10 % P; ebenso bei Analyse III und IV: III gef.: 0,1373 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 10,13 % P;

IV gef.: 0,1530 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 10,26 % P.

Ber.: $C_3H_7O_6PBa$: Ba = 44,70 % P = 10,08 %
$C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$: Ba = 44,05 % P = 9,94 %
$C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$: Ba = 43,42 % P = 9,80 %

Die Veresterung mit der bei 150° getrockneten pyrosäurehaltigen Phosphorsäure im kochenden Wasserbad ist gewichtsanalytisch verfolgt worden. Zu diesem Zweck wurde nach bestimmten Stunden eine kleine Menge des Gemisches abgewogen und die unveränderte Phosphorsäure folgendermafsen bestimmt: Zirka 0,4 g wurden in Wasser gelöst und sofort mit Baryumhydroxydlösung die Phosphorsäure als Baryumphosphat, die Pyrosäure als pyrophosphorsaures Baryum gefällt, während das Baryumglyzerinphosphat in Lösung bleibt. Nach kurzem Stehen wird abfiltriert und der Niederschlag mit NH_3-haltigem Wasser gewaschen, um ihn vom Baryumglyzerinphosphat zu befreien, ohne dafs das Baryumphosphat sich zersetze und löse. Der Niederschlag wird dann in Salzsäure gelöst und das Baryum wie gewöhnlich mit Schwefelsäure in heifser Lösung gefällt. Beim Erwärmen mit Säuren verwandelt sich die vorhandene Pyrosäure in Orthosäure; im Filtrat wurde dann die nicht veresterte Phosphorsäure mit Magnesiamixtur bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Bestimmung der unveränderten Phosphorsäure:

Stunden	Angew. Gemisch	Gef.: $Mg_2P_2O_7$	H_3PO_4 %
24	0,6888	0,3492	44,62
48	0,4048	0,1941	42,20
100	0,3076	0,1318	37,71
165	0,2001	0,0789	34,70
215	0,2695	0,1041	34,00
302	0,2682	0,1010	33,14

Das Gemisch enthält theoretisch 51,58 % Phosphorsäure, also sind verestert im kochenden Wasserbad:

Nach Stunden	Veresterte Phosphorsäure
24	13,5 %
48	18,2 %
100	26,9 %
165	32,7 %
215	34,1 %
302	35,8 %

Mit diesen Bestimmungen stimmt die präparative Ausbeute nahezu überein: 46 g Glyzerin und 49 g Phosphorsäure wurden 188 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt. Es müfsten also 33,2 % der angewendeten Phosphorsäure verestert sein, dementsprechend 50,6 g Baryumsalz. Erhalten wurden 48 g.

Das durch Veresterung im kochenden Wasserbad mit der bei 150° getrockneten Säure erhaltene Baryumsalz besteht zum allergröfsten Teil aus dem oben beschriebenen Baryumsalz $C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$. Es gelingt aber mit sehr wenig Wasser daraus einen leicht löslichen Anteil zu isolieren. Die eingedampfte Lösung dieses Teiles wird zuerst sirupös, schliefslich trocken und fest und hinterläfst ein Salz mit einem geringeren Baryumgehalt und viel zu hohen Phosphorgehalt:

I. 0,3916 g Sbst. bei 105° getrocknet gaben 0,2913 g $BaSO_4$, d. s. 43,78 % Ba. Das Präparat einer anderen Darstellung bei 105° getrocknet:

II. 0,3986 g Sbst. gaben 0,2861 g $BaSO_4$ und 0,1470 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 42,24 % Ba und 10,19 % P.

Ber.: $C_3H_7O_6PBaH_2O$: Ba = 42,22 %; P = 9,52 %.

Aus dem nach F. B. Power und F. Tutin (loc. cit.) mit der bei 150° getrockneten Säure dargestellten Präparat liefs sich auch der leicht lösliche Anteil isolieren. Er wurde einmal durch Erwärmen gefällt, bei 105° getrocknet und analysiert (Analyse III); der Rückstand der eingedampften Mutterlauge wurde auch analysiert (Analyse IV): III. 0,3792 g Sbst. 0,2768 g $BaSO_4$ und 0,1390 g $Mg_2P_2O_7$ IV. 0,5225 g Sbst. 0,3483 g $BaSO_4$

III. 42,96 % Ba; 10,21 % P

IV. 39,23 % Ba.

Ber.: $C_3H_7O_6PBaH_2O$: Ba = 42,22 %; P = 9,52 %.

Diese Analysenergebnisse deuten nicht auf ein obigem Baryumsalz isomeres Salz hin, vielmehr geben sie der Vermutung Raum, besonders durch den hohen P-Gehalt, dafs hier ein Gemenge des obigen Baryumsalzes mit dem Salz eines Diesters oder Esters der Pyrosäure vorliegt. Es gelingt nun in der Tat die Überführung dieses leicht löslichen Salzes in das oben beschriebene Salz, wenn man die Säure in Freiheit setzt und sie mit überschüssiger Schwefelsäure 1—2 Stunden zur Verseifung des einbasischen Esters kocht.

Verseifung des einbasischen Esters.

P. Carré (loc. cit.) verseift diesen einbasischen Ester durch Kochen der freien Säure mit Wasser, ich habe aber unter diesen

Bedingungen keine Verseifung konstatieren können: Es wurde aus dem rohen Baryumsalz, das einbasischen Ester enthielt, mit Schwefelsäure das Baryum bis auf eine sehr kleine Menge, um freie Mineralsäure zu vermeiden, ausgefällt und die wässerige Lösung eine Stunde lang unter Rückfluſs gekocht. Nach dem Erkalten wurde dann wie gewöhnlich das Baryumsalz isoliert. Der mit wenig Wasser isolierte leicht lösliche Anteil wurde wieder durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad wie oben erwähnt sirupös erhalten. Nach dem Trocknen bei 105° ergaben die Analysen: 0,3314 g Sbst. 0,2332 g $BaSO_4$ und 0,1198 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. Ba = 41,41 % und P = 10,06 %; ber.: $C_3H_7O_6PBa\,1^1/_2H_2O$: 41,41 % Ba und 9,27 % P; dieser im Verhältnis zum Baryumgehalt hohe Phosphorgehalt zeigt deutlich die Anwesenheit des einbasischen Esters an.

Das Verseifen des einbasischen Esters gelingt aber leicht durch einstündiges Kochen der freien Säure mit sehr verdünnter (ca. 0,1 proz.) Schwefelsäure. Schon bei der Isolierung des leicht löslichen Anteiles sieht man, daſs eine Veränderung vor sich gegangen ist: während sonst beim Eindampfen die Menge stets sirupös wurde, fällt jetzt beim Erwärmen ein pulveriges Salz aus, und beim Eindampfen zur Trockene tritt nicht die Spur eines Sirups auf. Das so erhaltene und bei 105° getrockene Salz wurde analysiert:

0,3990 g Sbst. gaben 0,2998 g $BaSO_4$ und 0,1379 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 44,22 % Ba und 9,62 % P.

Ber.: $C_3H_7O_6PBa\,^1/_4H_2O$: Ba = 44,05 %; P = 9,94 %.

Auch die Löslichkeit stimmt jetzt für das Salz $C_3H_7O_6PBa\,^1/_4H_2O$: bei 10° enthielten I. 12,5000 g gesättigte Lösung 0,3423 g bei 105° konst. und II. 9,6427 g gesättigte Lösung 0,2988 g bei 105° konst. Salz. Also sind bei 10° in 100 g gesättigter Lösung: I. 2,74 g, II. 3,10 g $C_3H_7O_6PBa\,^1/_4H_2O$ (cfr. pag. 41).

Baryumsalz erhalten durch Veresterung bei 135—140° in vacuo.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde im Vakuum neben einer Vorlage von konz. Schwefelsäure wasserfreies Glyzerin mit kristallisierter Phosphorsäure auf eine Ölbadtemperatur von 135—140° 6—8 Stunden lang erhitzt. Das wie üblich durch Fällen mit Alkohol erhaltene Salz entsprach, durch Erwärmen der wässerigen Lösung gefällt und nach dem Trocknen bei 105°, dem Ba-Gehalt nach, der Formel $C_3H_7O_6PBaH_2O$.

I. 0,7296 g, II. 0,2499 g, III. 0,5605 g Sbst.:
0,5232 g, 0,1803 g, 0,4007 g $BaSO_4$,
d. s. I. 42,31 %, II. 42,47 %, III. 42,08 % Ba.

Der Baryumgehalt dieser Salze stimmt also für das Salz mit $1H_2O : C_3H_7O_6PBa\,1H_2O$: Ba = 42,22 %, allein der Phosphorgehalt ist etwas zu hoch für dieses Salz; er spricht vielmehr für die Gegenwart eines einbasischen Esters:

0,5764 g Sbst. bei 105° getr. gaben 0,2065 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 9,97 % P, während sich berechnet: $C_3H_7O_6PBaH_2O$: 9,52 % P.

Auch die Unbeständigkeit des Baryumgehaltes verschiedener Präparate spricht gegen die Einheitlichkeit dieses Baryumsalzes: der Baryumgehalt des für Analysen IV und V sechsmal, für VI neunmal mit Alkohol gefällten Salzes ist nach dem Trocknen bei 105° erheblich niedriger als der obige:

Angewendet: IV. 0,4424 g, V. 0,9504 g, VI. 0,8795 g Sbst.
Gef.: 0,2927 g, 0,6307 g, 0,5969 g $BaSO_4$.
IV. 38,94 %, V. 39,66 %, VI. 39,95 % Ba.

Wiederholtes Ausfällen durch Erwärmen der wässerigen Lösung läfst den Baryumgehalt allmählich steigen. Nach im ganzen dreimaligem Fällen wurde das Salz bei 105° getrocknet und analysiert.

0,4427 g Sbst.: 0,3259 g $BaSO_4$ und 0,1618 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. Ba 43,33 %; P = 10,17 %.

Zwar stimmt hier der Baryumgehalt wieder für eine Hydratform für das Salz mit $^1/_2 H_2O$, aber der etwas zu hohe (0,37 %) P-Gehalt weist auch bei diesem Salz wieder auf die Verunreinigung mit einem einbasischen Ester hin.

Ber.: $C_3H_7O_6PBa^1/_2H_2O$: Ba = 43,42 %; P = 9,80 %.

Erst durch einstündiges Kochen der freien Säure mit einem sehr geringen Überschufs von Schwefelsäure gelingt es das Salz vom einbasischen Ester zu befreien, und man hat dann das Salz $C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$. Die Säure wurde nach der Verseifung in das Baryumsalz übergeführt und dieses durch Erwärmen gefällt, wieder gelöst und noch einmal durch Erwärmen ausgefällt und nach dem Trocknen bei 105° analysiert:

0,4158 g Sbst.: 0,3107 g $BaSO_4$ und 0,1521 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 43,98 % Ba und 10,18 % P.

Ber.: $C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$: Ba = 44,05 %; P = 9,94 %.

Auch die Löslichkeit stimmt annähernd für das Salz $C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$: 12,3931 g bei 10° gesätt. Lösung enthielten

0,3048 g bei 105° konst. Salz; also sind in 100 g bei 10° gesätt. Lösung 2,46 g $C_3H_7O_6PBa^1/_4H_2O$ (cfr. pag. 41).

Leider war es nicht möglich durch Abspaltung des Glyzerins nachzuweisen, ob der einbasische Ester ein Diester oder ein Ester der Pyrophosphorsäure ist, denn unter den Bedingungen der Verseifung verwandelte sich die Pyrosäure selbst in Orthosäure.

d) Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthosäure.

Der Nachweis der Pyrophosphorsäure wurde stets nach den beiden oben angegebenen Methoden mit Silbernitrat oder nach P. Sabatier (loc. cit.) mit Magnesiamixtur in essigsaurer Lösung versucht.

Dafs bei einer Abspaltung des Glyzerins mit verdünnten Säuren in der Wärme sich die Pyrosäure in Orthosäure verwandeln würde, ist bekannt. Auch durch Schmelzen mit Soda geht ein Pyrophosphat in Orthophosphat über. Ja, schon ein Kochen mit 15—20 proz. Alkalilauge unter Rückfluſs während 2 Stunden führt die Pyrosäure quantitativ in Orthosäure über. Auch ein Erwärmen der trockenen Pyrosäure (5 g) mit 100 proz. Schwefelsäure (10 g) auf dem Wasserbad während einer Stunde unter Feuchtigkeitsausschluſs verwandelt die Pyrosäure vollständig in Orthosäure. Die Aufarbeitung dieses Versuches geschah so, dass das erwärmte und wieder erkaltete Produkt in eine eiskalte Suspension von Baryumcarbonat gegossen wurde, und zwar in so viel $BaCO_3$, dafs die Schwefelsäure nicht ganz gefällt war, um ein event. Ausfallen des Baryumpyrophosphates zu verhindern. Dann wurde mit Soda völlig neutralisiert und auf Pyrosäure, wie oben angegeben, geprüft; sie war aber nicht nachzuweisen.

e) Pyrophosphorsäureester des Glyzerins.

Um die Eigenschaften eines Pyrophosphorsäureesters des Glyzerins kennen zu lernen und dadurch die Möglichkeit der Annahme, dafs der Diester Carrés ein Pyrosäureester ist, zu stützen, wurde käufliche Pyrophosphorsäure (Kahlbaum) 1 Mol. mit wasserfreiem Glyzerin 2 Mol. in berechneter Menge gemischt. Sie mischen sich sehr schwer, längeres Zusammenreiben ist nötig, bis die Temperatur plötzlich enorm schnell steigt und die Masse homogen wird. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde dann die zähe Masse aufgearbeitet durch Eintragen in eine eiskalte Suspension von Baryumcarbonat und späteres Neutralisieren mit Baryum-

hydroxyd. Nach dem Konzentrieren auf dem Wasserbad wird mit Alkohol gefällt. Das Baryumsalz fällt ölig und so fein suspendiert aus, dafs es sich nicht isolieren läfst. Die milchige Flüssigkeit mufs man längere Zeit (über Nacht) stehen lassen und dann abgiefsen. Das Baryumsalz hat sich teilweise als zäher Sirup am Boden abgesetzt. Es wird mit wenig Wasser, in dem es sich äufserst leicht löst, aufgenommen, filtriert, sehr stark konzentriert und mit absolutem Alkohol gefällt. Es fällt in weifsen Flocken, die alkoholfeucht, sehr hygroskopisch sind und leicht verschmieren. Die wässerige Lösung läfst beim Erwärmen kein Salz ausfallen, beim Eindampfen zur Trockene bleibt eine klare Haut zurück. Die Lösung trübt sich etwas beim Erwärmen unter Zersetzung und Abscheidung von Baryumphosphat (der sich bildende Niederschlag gibt mit Salpetersäure und Ammonmolybdat schon in der Kälte sofort Ammoniumphosphomolybdat). Das mit Alkohol gefällte und in vacuo getrocknete Salz wird beim Reiben elektrisch. Bei 105° getrocknet wurde es analysiert:

0,3815 g Sbst. gaben 0,2052 g $BaSO_4$ und 0,1685 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. Ba = 31,66 % und P = 12,30 %.

Ber.: $C_6H_{14}O_{11}P_2Ba$: Ba = 29,77 %; P = 13,43 %.

Der Ester ist also offenbar nicht rein, er enthält vielleicht einen Ester der Orthosäure oder einen Monoglyzerinester der Pyrosäure beigemengt. Sein Verhalten gegen Wasser und Alkohol ist dem sogen. Diestergemenge sehr ähnlich, so dafs also seine Eigenschaften nicht gegen die Annahme sprechen, dafs der „Diester" vielleieht ein Ester der Pyrophosphorsäure ist, doch läfst sich über die Form des in den obigen Reaktionsprodukten vorhandenen einbasischen Esters kein endgültiges Urteil fällen.

Anhang.

III. Versuche zur Darstellung einer Distearylglyzerinphosphorsäure.

Im Anschlufs an die Untersuchungen über die Glyzerinphosphorsäure wurden Versuche gemacht, eine Glyzerinphosphorsäure durch Verseifen der 1,2-Distearylglyzerin-3-Phosphorsäure zu erhalten. In das 1,2-Distearin

$$\begin{array}{l} CH_2O.O.C.C_{17}H_{35} \\ | \\ CHO.O.C.C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

sollte Phosphorsäure eingeführt werden.

F. Hundeshagen[1]) hat aus einem Distearin von unbekannter Konstitution durch Einwirkung von P_2O_5 bei höherer Temperatur und Behandeln des Reaktionsproduktes mit lauwarmem Alkohol eine Distearylglyzerinphosphorsäure dargestellt. Meine Versuche zielten darauf ab, durch gelindere Mittel zu einer Distearylglyzerinphosphorsäure bekannter Konstitution zu gelangen. Es ergab sich aber, daſs Phosphorsäure auf Distearin nicht entsprechend einwirkt. Bei niedriger Temperatur reagiert sie nicht auf das Distearin und bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Deshalb wurde das Distearin mit Phosphortribromid in das noch nicht beschriebene Bromhydrin übergeführt und dieses sollte mit einem phosphorsauren Salz reagieren. War schon die Ausbeute an bromiertem Fett schlecht (50 %), so zeigte es sich auch, daſs es nicht gelang unter den verschiedensten Bedingungen das Brom durch Phosphorsäure zu ersetzen. Es trat zwar eine Reaktion bei der Einwirkung von phosphorsauren Salzen ein und es wurde Brommetall bis zu 50 % und mehr gebildet, aber es gelang nur die spurenweise Bildung der Distearylglyzerinphosphorsäure nachzuweisen, während gröſstenteils Distearin zurückgebildet wurde.

Offenbar sträubt sich das Glyzerinmolekül energisch gegen die Einführung so vieler Säurereste, daher wohl auch die schlechte Ausbeute bei dem bromierten Fett. Ganz analog ist die Erscheinung, die J. Cavalier[2]) beobachtet hat. Cavalier wollte an die Allylphosphorsäure

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2.O.P\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup O \\ -OH \\ \diagdown OH \end{array} \end{array}$$

2 Atome Brom addieren und so zu einer Dibromglyzerinphosphorsäure gelangen. Aber stets wurde Bromwasserstoff abgespalten und es gelang ihm nur ein Salz der Monobromglyzerinphosphorsäure zu fassen.

1) J. pr. Ch. 28. 219 (1883).

2) A. chim. phys. 18. 449 (1899).

1,2-Distearin

$$\begin{array}{l} CH_2.O.O.CC_{17}H_{35} \\ | \\ CH.OOCC_{17}.H_{35} \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

ist schon von F. Guth[1]) genauer untersucht und beschrieben worden. Ich stellte es aus 1,2-Dibromhydrin und Natriumstearat, abweichend von F. Guth nicht im Einschmelzrohr, sondern unter gewöhnlichem Druck dar, ähnlich wie H. Kreis und A. Hafner[2]) das 1,3-Distearin erhielten: Das Dibromid des Allylalkohols erhalten nach den Angaben von Michael und Norton[3]) (Sdp. unter 20 mm bei 113°) wird mit einem Überschufs von kochendem Natriumstearat (getrocknet in vacuo bei 125°) im Ölbad unter Abschlufs von Feuchtigkeit und mit Luftkühler versehen 9 Stunden auf 160—170° erhitzt. Die Masse wird allmählich flüssig und es beginnt dann die Abscheidung von Bromnatrium in Form eines feinen weifsen Pulvers. Nach 9 Stunden riecht die Schmelze stark nach Akroleïn. Sie wird erkalten gelassen, möglichst fein zerrieben und mit Äther in der Wärme extrahiert. Die ätherischen Extrakte werden konzentriert und stehen gelassen. Es scheidet sich dann ein weifser fettiger Niederschlag in kleinen Rosetten von Nädelchen oder in kompakten Aggregaten aus. Die nicht zu stark konz. Mutterlauge gibt noch eine zweite Kristallisation. Ausbeute ca. 50 % der Theorie. In der letzten Mutterlauge bleibt ein bromhaltiges Fett zurück.

Das auskristallisierte Rohprodukt schmilzt bei 59°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther, Gasolin oder absolutem Alkohol steigt der Smp. allmählich und bleibt schliefslich bei 74—75° auch bei weiterer Reinigung konstant. (F. Guth[4]): Smp. 74—75°.)

Das Distearin F. Hundeshagens (loc. cit.) löste sich im Gegensatz zum obigen nur schwer in absolutem Alkohol und hat einen anderen Smp.: 76,5°.

1,2-Distearin ist in Gasolin, Ligroin, Äther, Alkohol, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Epichlorhydrin warm leicht, kalt schwer löslich. Spielend löst es sich zumal beim Erwärmen in Chloroform, ohne beim Erkalten sich auszuscheiden. Ebenso leicht ist es

1) Z. Biolog. 44. 78—110 (1902).
2) B. 36. 2767 (1903).
3) Am. 2. 18.
4) Z. Biolog. 44. 78—100 (1902).

in Benzol löslich, beim Abkühlen gesteht die Benzollösung zu einer Gallerte. In Methylalkohol löst es sich kalt sehr schwer, warm wenig leichter.

Durch Einleiten von Ammoniak in eine lauwarme absolut alkoholische Lösung des Distearins wird es unverändert ausgesalzen.

Kristallisierte gepulverte Soda verseift das Distearin in ätherischer Lösung beim Schütteln.

1,2-Distearin 3-Bromhydrin.

$$\begin{array}{l} CH_2.OOCC_{17}H_{35} \\ | \\ CH.OOCC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2.Br \end{array}$$

Zur Überführung des Distearins in das Bromid erhitzt man dasselbe mit der dreifachen Menge Phosphortribromid am Rückflufskühler unter Feuchtigkeitsausschlufs auf eine Ölbadtemperatur von 130° 6 Stunden lang. Die Schmelze ist zuerst klar, trübt sich dann und scheidet einen Sirup ab, der bald zähe rote Klumpen bildet. Nach viertelstündigem Erhitzen beginnt sich Bromwasserstoff zu entwickeln. Die Bildung des Bromwasserstoffs wird im Laufe des Erhitzens stärker und hört gegen Schlufs desselben wieder ganz auf. Nach dem Erkalten wird die feste, schon bei Blutwärme schmelzende Masse in Äther gelöst und vom schmierigen Rückstand abgegossen, das überschüssige Tribromid durch Zugabe kleiner Eisstückchen zersetzt und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Es scheidet sich hierbei oft etwas unverändertes Distearin aus, von dem abfiltriert wird. Tüchtiges Schütteln ist beim Waschen mit Wasser zu vermeiden, da sich sonst leicht eine schwer zu bewältigende Emulsion bildet. Die trübe Lösung wird dann noch mit festem Bicarbonat ausgeschüttelt, sie behält aber die saure Reaktion. Dann wird der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, konzentriert und einige Stunden in dem Eisschrank stehen gelassen. Es scheidet sich etwa noch vorhandenes Distearin aus, von dem abfiltriert wird. Nach dem Verdunsten des Äthers wird der Rückstand wiederholt aus absolutem Alkohol und schliefslich aus Methylalkohol umkristallisiert. Man erhält so das bromierte Fett als weifses, bei 43,5—44° konstant schmelzendes Pulver. Ausbeute ca. 50 % der Theorie.

0,2441 g Sbst. in vacuo getrocknet gaben 0,0672 g AgBr (nach Carius), d. s. 11,71 % Br.

Ber.: $C_{39}H_{75}O_4Br$: Br = 11,64 %.

Distearinbromhydrin ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln spielend löslich, aufser in Äthyl- und Methylalkohol, aus denen es sich umkristallisieren läfst, und Wasser, in dem es unlöslich ist. Es kristallisiert in derben Aggregaten, die anscheinend aus prismatischen Nädelchen bestehen.

Versuche zur Darstellung der Distearylglyzerinphosphorsäure.

Da die Einwirkung von kristallisierter Phosphorsäure auf Distearin keine Distearylglyzerinphosphorsäure lieferte, wurde versucht das Distearinbromhydrin mit trockenen primären, sekundären oder tertiären Alkalisalzen durch stundenlanges Erhitzen im Ölbad auf Temperaturen von 130—150° umzusetzen. Unter 150° war die Reaktion äufserst träge, bei 150° war nach 6—8 Stunden immer nur höchstens 50 bis 60% des theoretisch möglichen Bromkali gebildet, trotzdem ein sehr grofser Überschufs von Alkaliphosphat angewendet wurde.

Es gelang aber nicht die Säure selbst oder ihre Salze auf diesem Wege zu erhalten. Bei Anwendung von trockenen primären Alkalisalzen bildete sich freie Phosphorsäure, sekundäre und tertiäre Alkalisalze zersetzten das Bromid zum Teil unter Rückbildung von Distearin.

C. Zur Kenntnis des Lecithins.

Theoretischer Teil.

I. Zur Konstitution des Lecithins.

A. Strecker[1]) hat zuerst die jetzt allgemein angenommene Konstitution des Lecithins aufgestellt. Lecithin ist nach Strecker der Cholinester einer Distearylglyzerinphosphorsäure; an Stelle der Stearinsäure können auch andere Fettsäuren in das Molekül eintreten.

Schon bei Strecker und wohl nur bei ihm findet sich eine Andeutung darüber, dafs auch der basische Teil des Cholins mit dem ungesättigten Hydroxyl der Phosphorsäure verbunden sein könnte. Strecker läfst diese Frage unentschieden. Nirgends scheint in der Literatur irgend ein Autor auf diese Anregung zurückzukommen, und doch mufste es leicht sein, durch die Analyse eines reinen Lecithins diese Frage zu entscheiden, denn nimmt man als Mittel der vorkommenden Fettsäuren ein Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure an, so berechnet sich für Lecithin als Salz und Ester:

$C_{42}H_{84}NPO_8$: C = 66,17 % und
H = 11,11 %

nur als Ester:

$C_{42}H_{86}NPO_9$: C = 64,64 %
H = 11,11 %

Der Stickstoff und Phosphorgehalt differieren kaum.

---

1) A. 148. 77 (1868).

Allerdings ist die Annahme des Gemenges Stearinpalmitinsäure als Mittel sehr hypothetisch, da nach V. Henriques und C. Hansen[1]) mehrfach ungesättigte Säuren im Lecithin vorkommen; dies konnte ich bestätigen durch Untersuchung von Fettsäuren, die aus dem Lecithin mit Cobragift (s. u.) abgespalten wurden. Diese Säuren, welche durch das ätherlösliche Bleisalz von den anderen getrennt worden und bei der Destillation im Vakuum in der Nähe des Siedepunktes der Ölsäure übergegangen waren, hatten eine viel höhere Jodzahl (131,0) als die Ölsäure (90).

[Henriques und Hansen (loc. cit.) fanden für alle flüssigen Säuren zusammen die Jodzahl 153,9.]

Die Lecithinanalysen früherer Autoren,

Diakanow[2]): C = 64,27 %
H = 11,4 %

Strecker (loc. cit.): C = 64,8 %
H = 10,8 %

sprechen allerdings für die Esterformel, doch sollte das Resultat mit möglichst reinem Lecithin noch einmal kontrolliert werden, da eine Absättigung des Säurehydroxyl durch das basische des Cholins als höchst wahrscheinlich angesehen wurde.

Zu diesem Zweck wollte ich das Lecithin im wesentlichen nach P. Bergell (loc. cit.) reinigen. Es gelang mir, die Cadmiumchloridverbindung vor der Zersetzung mit Ammoncarbonat aus einem Gemenge von 80 proz. Alkohol und Essigäther umzukristallisieren. Ich erhielt sie so in schön kristallisierten, fast weifsen Nädelchen. Das hieraus erhaltene Lecithin wurde dann aus Essigäther, in dem es kalt sehr schwer (bei 15° enthalten 100 g Lösung nur 0,13 g Lecithin), in der Wärme aber leicht löslich ist, umkristallisiert, nachdem es schon die Reinigung nach Bergell durchgemacht hatte. Es zeigte sich aber, dafs das so erhaltene Lecithin weit davon entfernt war, auf Reinheit Anspruch zu machen. Es hatte bedeutend zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff und zu viel Stickstoff.

Gefunden wurde als Mittel von vielen Analysen:

C = 63,01 %
H = 10,05 %
N = 2,42 %
P = 3,88 %,

1) Skand. Arch. Physiol. 14. 390 (1903).
2) C. f. med. Wsschft. 1868. 2.

während sich berechnet für:

$C_{42}H_{86}NPO_9$:

C = 64,64 %
H = 11,11 %
N = 1,80 %
P = 3,98 %.

Fettsäure des Lecithins.

Auch die quantitative Fettsäureabspaltung nach F. Hundeshagen[1]) gab bedeutend zu niedrige Werte. Und zwar zeigte es sich, dafs frisch dargestellte Präparate (I und II) ca. 2 % zu wenig Fettsäure enthielten, dagegen Präparate, die aus Handelslecithin nach Bergell (loc. cit.) gewonnen waren (III, IV und V) oder die Präparate der I. und II. Bestimmung nach $^1/_2$jährigem Aufbewahren (VI, VII und VIII) bis zu 8 % weniger Fettsäure gaben als sich für $C_{42}H_{86}NPO_9$ berechnet (69,8 %).

I = 67,85 % (frisch dargestellt)
II = 68,36 %
III = 63,59 %
IV = 62,73 %
V = 62,54 %
VI = 61,21 %
VII = 61,35 %
VIII = 61,28 %

Die Analyse dieser abgeschiedenen Fettsäuren nach dem Trocknen in vacuo ergab 74,48 % C und 12,16 % H, Werte, die sich denen der Palmitinsäure nähern: $C_{16}H_{32}O_2$ = 74,93 % C und 12,58 % H.

Es gelang mir nun mit einer gröfseren Menge des nach Bergell gereinigten Lecithins nachzuweisen, dafs ein Teil der abgespaltenen Fettsäuren sich in Wasser löst und zwar im Betrag von fast 7 % des angewendeten Lecithins. Erklärt diese Erscheinung den Fehlbetrag bei der Fettsäurebestimmung, so gelang es mir auch den Mehrgehalt des Lecithins an Stickstoff zu erklären. Die wasserlöslichen Fettsäuren nämlich erwiesen sich als reichlich stickstoffhaltig (Berlinerblauprobe), nachdem sie so gereinigt waren, dafs sicher keine Ammoniumbase mehr in ihnen enthalten sein konnte. Es erklärt sich das vielleicht damit, dafs bei der Zersetzung der Cadmiumchloridverbindung in siedendem Alkohol mit Ammoncarbonat, das sich dabei in NH_3 spaltet,

1) J. pr. Ch. 28. 219 (1883).

welches in grofser Menge entweicht, sich dieses freiwerdende NH_3 teilweise an eine Doppelbindung der stark ungesättigten Säuren des Lecithins anlagert.

Der gröfsere Fehlbetrag der Fettsäureabspaltung bei den Präparaten III—V, die längere Zeit gelegen hatten, ist sehr wahrscheinlich auch noch durch eine Oxydation der ungesättigten Säurereste hervorgerufen, wofür das Sinken des Gehalts an bestimmbarer Fettsäure in diesen Präparaten spricht, denn durch Sauerstoffeintritt werden die Fettsäuren voraussichtlich auch leichter in Wasser löslich.

Cholinabspaltung.

Es wurde auch versucht ein Verfahren aufzufinden, das Cholin des Lecithins quantitativ abzuspalten und zu bestimmen.

Die Abspaltung des Cholins mit Alkalien ist ungeeignet, da sich dabei Cholin zum Teil zersetzt.

Die Abspaltung mit Mineralsäure und Bestimmung als Platinat ist auch nicht geeignet, da das Platinat nicht leicht quantitativ und doch rein zu erhalten ist, es würde stets durch eine Beimengung anderer Spaltungsprodukte verunreinigt, aber nicht quantitativ zu isolieren sein.

Bei der Untersuchung des Cholinplatinats gelang es mir, einige Unsicherheiten zu beseitigen:

Während F. Hundeshagen[1]) das in vacuo über Schwefelsäure getrocknete Cholinplatinat für kristallwasserfrei hält, sagt L. Brieger[2]) in seiner schönen Arbeit über Ptomaine, dafs das in vacuo getrocknete Präparat stets mehr oder weniger Wasser enthält, das erst bei höherer Temperatur (110 °) abgegeben wird. Ich fand die Angabe L. Briegers bestätigt. Auf diesem Wassergehalt beruhen auch die kolossalen Schwankungen in den Angaben über den Zersetzungspunkt: 231—241 °. Das bei 105 ° getrocknete Platinat schmilzt konstant unter Zersetzung bei 246 °.

Lecithinplatinat ist von A. Strecker (loc. cit.) schon kurz beschrieben. Interessant ist sein Verhalten gegen Wasser: während kaltes Wasser dasselbe nicht verändert, wird es beim Erwärmen mit Wasser zersetzt unter Abspaltung von Cholinplatinat.

1) J. pr. Ch. 28. 219 (1883).
2) Über Ptomaine, Berlin 1885. I. 37.

Lecithin und Pikrinsäure.

Die quantitative Abspaltung des Cholins aus dem Lecithin gelingt mit Hilfe der Pikrinsäure.

Schon in der Kälte wirkt Pikrinsäure in ätherischer Lösung auf Lecithin zersetzend ein. Schneller geht die Cholinabspaltung beim Erwärmen in alkoholischer Lösung vor sich. Das nach dem Verdampfen des Alkohols und Auswaschen mit Äther und Benzol zurückbleibende Cholinpikrat wird in Wasser gelöst und nach dem Eindampfen zur Wägung gebracht. Die Abscheidung ist so gut wie quantitativ. Es wurden 0,5 % Cholin zu wenig gefunden, berechnet auf das angewendete Lecithin.

Versuche, das Cholin aus einer wässerigen Lösung mit Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure quantitativ als jedesmal gleich zusammengesetzten Niederschlag zu fällen, gelangen nicht: Phosphormolybdänsäure fällt nur unvollständig; Phosphorwolframsäure fällt zwar quantitativ das Cholin aus, doch wechselt der Cholingehalt des Niederschlags in weiten Grenzen (ca. 4 %).

II. Lecithin und Cobragift.

Dem Schlangengift werden verschiedenwirkende giftige Eigenschaften zugeschrieben. Myers[1]) hat wohl als erster gezeigt, dafs die blutlösende Eigenschaft des Schlangengiftes von dessen neurotoxischer Eigenschaft zu trennen ist. Seit einer Reihe von Jahren hat P. Kyes den die roten Blutkörperchen zur Auflösung bringenden Bestandteil des Cobragiftes zum Teil mit H. Sachs untersucht.[2]) Das divergente Verhalten der verschiedenen Blutkörperchenarten, von denen die einen bei Einwirkung von Cobragift allein ungelöst bleiben (Ochsenblut, Ziegenblut, Hammelblut), während die anderen gelöst werden (Meerschweinchenblut, Kaninchenblut, Menschenblut, Hundeblut), gelang ihm in neuester Zeit[3]) in dem Institut des Herrn Geheimrat P. Ehrlich zu Frankfurt a. M. aufzuklären: Es ist ausschliefslich auf das Lecithin zurückzuführen, „indem nur diejenigen Blutkörperchen gelöst werden, in welchen das Lecithin so locker gebunden ist, dafs es für die Aktivierung des Cobragiftamboceptors disponibel ist," d. h. das Lecithin aktiviert das Copragift derart, dafs es die roten Blutkörperchen löst.

1) J. of Pth. and Bact. 1900 VI. 415.

2) Brl. kl. Wchschrft. 1902 Nr. 38 und 39; 1903 Nr. 2—4.

3) Brl. kl. Wchschrft. 1903 Nr. 42 und 43.

Bei der Untersuchung der Einwirkung des in Wasser gelösten Cobragiftes auf reines Lecithin in Chloroformlösung gelang es P. Kyes mit Äther aus der Chloroformlecithinlösung einen neuen Körper, das Cobralecithid, zu fällen, der die blutkörperchenlösende Eigenschaft im hohen Mafse besitzt. In diesem Cobralecithid vermutete P. Kyes die hämolythische Cobragiftcomponente in irgend einer Form vor sich zu haben, zumal die ursprüngliche Lösung des Giftes wohl neurotoxische, aber nur geringe hämolytische Wirkung aufweist, die nach wiederholtem Ausschütteln mit Lecithinlösung völlig verschwand.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Cobralecithids unterscheiden es scharf vom ursprünglichen Cobragiftamboceptor — es löst sich in Alkohol, Chloroform und Toluol — und vom Lecithin — es löst sich in Wasser, ist unlöslich in Äther —. In wässeriger Lösung erleidet es eine Zersetzung unter Abscheidung eines neuen Körpers. Diese Eigenschaften stellte schon Herr Dr. P. Kyes fest.

Durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Geheimrat Ehrlich wurde Herrn Prof. Dr. Willstätter und mir die chemische Untersuchung dieses „Cobralecithides“ ermöglicht. Indessen erlaubten die zur Verfügung stehenden Mengen der kostbaren Präparate leider keine abschliefsende Bearbeitung, sondern nur eine vorläufige Orientierung.

Die immerhin bemerkenswerten Resultate will ich im folgenden kurz mitteilen, bevor ich an Hand dieser Ergebnisse eine Erklärung der Einwirkung des Giftes auf das Lecithin versuchen werde.

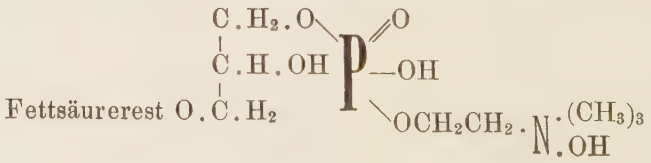
Primäres Cobralecithid.

Das primäre Cobralecithid bildet sich nicht in konstantem Verhältnis. Je mehr Lecithin verwendet wird, um so gröfser ist die Ausbeute, jedoch erschöpft sich nach P. Kyes das Cobragift allmählich und wirkt dann nicht mehr auf Lecithin ein.

Das aus Alkohol umkristallisierte Präparat I und aus der Mutterlauge von I gefällte Präparat II enthält

I. N = 2,73 %; P = 5,76 %
II. N = 2,80 %; P = 6,08 %.

Es ist also offenbar einheitlich; die Werte stimmen gut auf ein Lecithin, in dem ein Fettsäurerest abgespalten ist.



Ber.: für Monostearinlecithin $C_{26}H_{56}NPO_8$: N = 2,59 %; P = 5,73 %; für Monopalmitinlecithin $C_{24}H_{52}NPO_8$: N = 2,74 %; P = 6,06 %.

Auch das Rohplatinat stimmt annähernd dafür; ebenso auch die Fettsäureabspaltung von dem primären Lecithid.

Der Äther, mit dem das rohe Lecithid gefällt war, enthielt die abgespaltenen Fettsäuren, die z. T. aus mehrfach ungesättigten Säuren bestanden, wie die Bestimmung der Jodzahl nach Hübel[1]) ergab, die bedeutend höher (131,0) als die der Ölsäure (90) gefunden wurde. (Vergl. die oben erwähnte Arbeit V. Henriques' und C. Hansens.)

Sekundäres Lecithid.

Die wässerige Lösung des primären Lecithides läfst bei längerem Stehen einen schleimigen Niederschlag ausfallen, dessen N- und P-Gehalt (N = 2,04 %, P = 3,61 %) bedeutend gesunken ist und denen des Lecithins (N = 1,8 %, P = 3,98 %) nahe kommt. C- und H-Gehalt aber sind bedeutend geringer als beim Lecithin. Auch die Fettsäureabspaltung gibt bedeutend zu niedrige Werte (confer. Lecithin). Die Analysen des rohen Platinats stimmen annähernd für Lecithinplatinat.

Das sekundäre Lecithid enthält Cholin und Glyzerinphosphorsäure, die beide identifiziert wurden: als Platinat resp. als Calciumsalz. Eine quantitative Cholinabspaltung als Pikrat gelang nicht, da die Spaltungsprodukte des sekundären Lecithides sich nicht quantitativ vom Cholinpikrat trennen liefsen.

Neurotoxin

ist das in der wässerigen Flüssigkeit, die nach dem Ausschütteln der wässerigen Cobragiftlösung mit der Lösung von Lecithin zurückblieb, noch gelöste Cobragift. Dampf man diese Lösung in vacuo bei gewöhnlicher Temperatur ein, so bleibt ein gelber pulveriger Niederschlag zurück, der Chlornatrium enthält, da das Cobragift in physiologischer Kochsalzlösung gelöst worden war. Er enthält ferner N, P und S, der schon mit alkalischer Bleilösung unter Abscheidung von Schwefelblei reagiert; er gibt überhaupt ähnliche Reaktionen, wie die Eiweifskörper. Da ich nur eine sehr kleine Probe dieses Körpers bekam, wurde er nicht näher untersucht.

Erklärung der Lecithidbildung.

Aus den Analysen des umkristallisierten primären Cobralecithides läfst sich der Schlufs ziehen, dafs dieses ein reiner Abkömmling des

1) D. J. 253. 281 (1884).

Lecithins ist und sich nicht vom Cobragift ableitet. Das Lecithin wird offenbar durch Einwirkung von Cobragift partiell verseift, vielleicht durch fermentartige Wirkung desselben.

Herr Geheimrat Prof. P. Ehrlich dagegen ist nach einer privaten Mitteilung zu einer anderen Auffassung gelangt. — Er hält das primäre Lecithid für eine Verbindung des Cobraamboceptors mit einer grofsen Menge von verschiedenen Monostearylresten. Die Gründe, die ihn veranlassen, in diesem Präparat noch die toxischen Gifte anzunehmen, sind biologischer Natur und beruhen:

1. auf der grofsen Toxicität der Substanz,
2. auf der Möglichkeit, hiermit einen Antikörper zu erzeugen, der auch auf das negative Cobragift wirkt.

Von rein chemischem Standpunkt aus ist es nicht möglich zwischen diesen Ansichten definitiv zu entscheiden, denn ein Monostearyllecithin hat möglicherweise auch toxische Eigenschaften. Durch Analyse ist diese Frage ebensowenig zu entscheiden, weil der Gehalt des fertigen Lecithides an Cobragiftbestandteil so gering wäre, dafs er in Anbetracht der inkonstanten Zusammensetzung der Fettsäurereste des Lecithins für die Analyse gar nicht in Betracht kommen kann: Es würde ja nur ein kleiner Bruchteil des angewendeten Cobragiftes, dessen Menge an und für sich im Verhältnis zum Lecithin schon sehr gering ist, eine Verbindung mit dem monofettsauren Lecithin eingegangen sein.

Gegen die Annahme einer Fermentwirkung könnte sprechen, dafs das Gift schliefslich durch Behandeln mit Lecithin gegen dieses unwirksam wird. Das Nachlassen der Fermentwirkung, ja das gänzliche Aufhören derselben, nachdem die Enzyme einige Zeit gewirkt hatten, ist aber schon oft beobachtet worden, wäre also nichts Auffallendes.

Fettspaltende Wirkung von Enzymen[1]), ebenso Lecithin völlig spaltende Enzyme[2]) sind bekannt. Dazu kommt noch, dafs das Verhalten des Neurotoxins, welches das Enzym enthalten müfste, gegen Lösungsmittel sehr an die Eigenschaften der Enzyme erinnert. Es ist wie diese leicht in Wasser löslich, ebenso löst es sich z. T. in Glyzerin und wird daraus mit Alkohol oder Alkohol-Äther in weifsen Flocken gefällt, eine Eigenschaft, die nach v. Wittich[3]) typisch für Enzyme

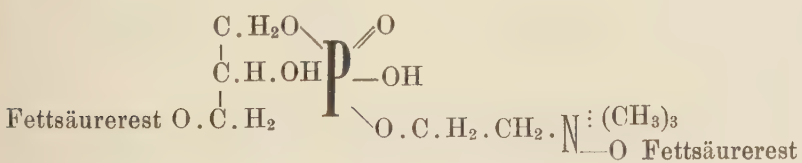
1) Cl. Bernard, Cr. 28. 249 (1849).
2) Bokay, Z. physiol. Ch. 1. 157.
3) Pflüg, Arch. 2. 193 (1869).

ist. Die verschiedene Beständigkeit der Bindung der beiden Fettsäuregruppen gegen das Enzym findet leicht seine Erklärung dadurch, dafs die beiden Fettsäuregruppen an verschiedene Alkohole, einen sekundären und einen primären, gebunden sind.

Wenn man auch zwischen der Auffassung des Cobralecithides als reines Monofettsäurelecithin oder als eine Verbindung grofser Mengen dieses mit dem Cobraamboceptor schwanken kann, so geht doch nach der Ansicht des Herrn Geheimrat Ehrlich aus meinen Versuchen deutlich hervor, dafs die Lecithidbildung einen Prozefs darstellt, bei welchem eine Abspaltung von Fettsäure stattfindet. „Es genügt diese Tatsache an und für sich, um die Anschauung von Arrhenius und den physikalischen Chemikern, dafs es bei dem Lecithidprozefs sich um einfache Absorption von Colloiden handelt, definitiv zu widerlegen."

Das primäre Lecithid wird in wässeriger Lösung so gespalten, dafs das eine Spaltungsprodukt, das in Wasser gelöst bleibt, einen Mehrgehalt an N und P bekommt (N = 5,24 %, P = 6,85 %), aber in der Zusammensetzung nicht konstant ist. Ein anderes Präparat enthielt 4,86 % N; das ausfallende Produkt nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Lecithin.

Vielleicht zersetzt sich das monofettsaure Lecithin in wässeriger Lösung zu dem sauren Cholinester der Glyzerinphosphorsäure und zu Fettsäure. Der saure Cholinester bleibt in Lösung, während die Fettsäure an unverändertes, monofettsaures Lecithin geht, sich an das Cholin vielleicht unter Salzbildung lagert und das in Wasser nicht lösliche fettsaure Salz des Cholinesters der Monofettglyzerinphosphorsäure bildet, das mit Lecithin isomer ist:

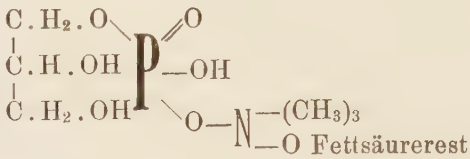


Die Annahme eines derartigen Körpers würde die Analysen erklären, wenn man berücksichtigt, dafs die ungesättigten Fettsäurereste in der wässerigen Lösung Gelegenheit haben sich zu oxydieren. Dadurch wird dann der Fehlbetrag an C, H und Fettsäure und der Mehrgehalt an O erklärt (cfr. Lecithin).

Auch die Analyse des Platinates, das in diesem Fall dann wahrscheinlich ein Additionsprodukt von $2(C_{42}H_{86}NPO_9) + H_2PtCl_6$ ist, würde für dieses Produkt besser stimmen:

Gef.: 9,60 % Pt und 13,17 % P. Ber. für: $(C_{42}H_{86}NPO_9)_2H_2PtCl_6$: 9,89 % Pt und 13,15 % P.

Natürlich geht die Reaktion nicht so glatt, sondern es wird sich vielleicht auch das fettsaure Salz des Cholinesters der Glyzerinphosphorsäure bilden,



das nach der Analogie mit dem Monofettsäurelecithin in Lösung bleiben wird, so dafs also die wässerige Lösung ein Gemenge dieses Körpers mit dem sauren Cholinester der Glyzerinphosphorsäure enthielte. Während dieser saure Cholinester der Glyzerinphosphorsäure höchst wahrscheinlich neutral reagieren wird, wird das fettsaure Salz des Cholinesters wohl sauer reagieren, da der basische Einfluſs des Cholins durch die Fettsäure abgesättigt ist. Der wässerige Rückstand müfste also, wie er es in Wirklichkeit tut, sauer reagieren.

Die Annahme, dafs das sekundäre Lecithid das fettsaure Salz des Cholinesters einer Monofettglyzerinphosphorsäure ist, würde auch das Fehlschlagen der Cholinabspaltung mit Pikrinsäure erklären. Denn wenn die Pikrinsäure in einem derartigen Körper das Cholin abspaltet, so mufs das Pikrat mit Fettsäure, Monofettglyzerinphosphorsäure oder Glyzerinphosphorsäure verunreinigt zurückbleiben, von denen die Monofettglyzerinphosphorsäure aller Wahrscheinlichkeit nach weder in Äther noch in Benzol löslich ist, die Glyzerinphosphorsäure ist es sicher nicht.

III. Zur partiellen Verseifung des Lecithins.

Versuche durch Einwirkung von alkoholischem Natron oder Natriumalkoholat auf Lecithin den einen Fettsäurerest abzuspalten und so zu einem Monofettsäurelecithin zu gelangen, gaben nicht das erhoffte Resultat. Während bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf Lecithin nur ein Körper isoliert wurde, der Na, N, P und Fettsäure enthielt und nach der Analyse P = 9,16 % und Na = 9,60 %

offenbar ein Gemenge ist, da der Gehalt an P und Na nicht in einem atomistischen Verhältnis steht, konnte bei der Anwendung von Natriumalkoholat ein Körper isoliert werden, der N-frei, aber Na- und P-haltig ist und dessen Phosphorbestimmung auf das primäre Natriumsalz einer Monofettglyzerinphosphorsäure deutet:

Gef.: P = 6,25 %. Ber.: $C_{21}H_{42}NPO_7Na$: P = 6,45 %.

Praktischer Teil.

I. Lecithin.

a) Reinigung des Lecithins.

Das käufliche Lecithin oder das durch Extrahieren von Eigelb mit Alkohol erhaltene wird in die Verbindung mit Cadmiumchlorid übergeführt. Hundeshagen zersetzt diese nach dem Auswaschen mit Äther in der achtfachen Menge kochenden wässerigen Alkohols, in dem sich die Verbindung nur zum Teil löst, zum Teil als geschmolzene Masse am Boden zurückbleibt, mit wässerigem Ammoncarbonat.

Die Cadmiumchloridverbindung läfst sich nun aber aus einem Gemisch von zwei Teilen Essigester und einem Teil 80proz. Alkohol umkristallisieren, wovon sie das 10fache ihres Gewichtes zur Lösung erfordert. Sie wird so in fast weifsen Kristallnädelchen erhalten. Die Zersetzung dieser Verbindung geschieht dann am besten so, dafs man sie feingepulvert zu der achtfachen Menge kochenden wässerigen Alkohols (80proz.) in kleinen Portionen gibt. Sie löst sich zum Teil auf, zum Teil schmilzt sie und bleibt in dem Alkohol in Form von zähflüssigen Tropfen suspendiert. Zu dieser Suspension gibt man dann für je 30 g Cadmiumverbindung 3—5 g festes Ammoncarbonat in kleinen Portionen; mit dem Zusatz neuer Portionen wartet man, bis die vorhergehende fast aufgebraucht ist, da sonst die Ammoniak- und Kohlensäureentwicklung zu heftig wird. Wenn die Cadmiumchloridverbindung vollständig zersetzt, also das Filtrat cadmiumfrei ist, filtriert man ab und läfst das Lecithin bei —10° auskristallisieren. Vor dem Abfiltrieren setzt man dann noch das gleiche Volumen Aceton, in dem Lecithin unlöslich ist, zu, läfst noch einige Zeit bei —10° stehen und saugt

dann schnell ab. Man erhält das Lecithin so als eine hellbraune, wachsweiche, hygroskopische Masse, die im Exsikkator so fest wird, dafs sie sich leicht pulvern läfst.

Die Alkoholacetonmutterlauge wird eingedampft, bis Schäumen eintritt. Die zurückbleibende wässerige Suspension wird dann mit angewärmtem Benzol ausgeschüttelt, da Chloroform stets eine sich äufserst schwer trennende Emulsion gibt. Die Benzollösung wird mit Wasser gewaschen, abgekühlt und mit Aceton gefällt. Dann wird das Lecithin wie üblich in Chloroform gelöst, filtriert und mit Aceton gefällt. Nach dem Trocknen wird es aus trockenem Essigester, in dem es sich kalt sehr wenig, in der Wärme aber leicht löst, umkristallisiert (bei 15,5° enthielten 6,3560 g einer gesättigten Lösung 0,0008 g exsikkatortrockenes Lecithin, also sind bei 15,5° in 100 g Lösung 0,13 g Lecithin enthalten). Das so erhaltene trockene Lecithin ist ein bräunlich-gelbes sehr hygroskopisches Pulver; es läfst sich aus Alkohol oder Essigester umkristallisieren, ist in Aceton unlöslich, löst sich aber in allen sonstigen Lösungsmitteln. Glyzerin löst es nur wenig, auf Wasserzusatz fällt es wieder aus. Mit Wasser verrührt gibt es eine trübe, auf Lackmus sauer reagierende Emulsion, die erst nach sehr langem Stehen das unveränderte Lecithin wieder ausscheidet.

Zusammensetzung des gereinigten Lecithins.

Analyse I bis IV wurden durch Verbrennen im Schiffchen, V nach Messinger[1]) [verbessert von Fritsch[2])] auf nassem Wege ausgeführt. Analyse VI ist eine Schiffchenverbrennung eines genau nach Bergell (loc. cit.) dargestellten Lecithins, dessen Cadmiumchloridverbindung nicht umkristallisiert worden ist. Das Lecithin war in vacuo über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknet und verminderte sein Gewicht nicht, als es in vacuo mit einer Vorlage von konzentrierter Schwefelsäure einige Stunden auf 60° erhitzt wurde.

Analyse	Angew. Subst.	Gef. CO_2	Gef. H_2O	C %	H %
I	0,3606	0,8313	0,3384	62,89	10,52
II	0,2623	0,6084	0,2453	63,26	10,48
III	0,3211	0,7425	0,3011	63,06	10,51
IV	0,1841	0,4235	verung.	62,74	—
V	0,1930	0,4465	—	63,09	—
VI	0,1406	0,3194	0,1273	62,95	10,15

1) B. 21. 2910 (1888).
2) A. 294. 83.

Die Stickstoffbestimmungen des gleichen Lecithins, von dem die Analysen I—V gemacht waren, gaben folgende Werte:

Analyse	Angew. Subst.	Gef. ccm N	t und b	N %
I	0,3604	8,15	19°; 716,8 mm	2,45
II	0,2861	6,35	19,2°; 712,5 mm	2,38
III	0,3057	6,85	21°; 720 mm	2,44

Die Phosphorbestimmung geschah nach dem Verfahren Messingers[1]) durch Oxydation des Lecithins mit Chromsäure und Schwefelsäure: angewendet 0,2298 g Sbst., gef. 0,0320 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 3,88 % P.

Das Lecithin, dessen Cadmiumchloridverbindung umkristallisiert worden war, hat demnach folgende mittlere Zusammensetzung:

C = 63,01 %	Ber.: $C_{42}H_{86}NPO_9$:	C = 64,64 %
H = 10,50 %		H = 11,11 %
N = 2,42 %		N = 1,80 %
P = 3,88 %		P = 3,98 %
O = 20,19 %		O = 18,47 %

Fettsäureabspaltung.

Die Fettsäureabspaltung nach F. Hundeshagen (loc. cit.) geschieht durch Verseifen des Lecithins in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge durch Kochen unter Rückfluſs während 20 Min., Verdampfen des Alkohols, Verdünnen mit Wasser, Ansäuern der Lösung und Abfiltrieren der ausgefallenen Fettsäure. Diese löst sich nicht ganz in Äther, man filtriert sie daher am besten gleich auf ein gewogenes Filter. Der Fettsäuregehalt der einzelnen Präparate schwankt erheblich, je nachdem das Lecithin längere oder kürzere Zeit aufbewahrt worden war.

Frisch dargestellte Präparate (I und II) hatten 2 % zu wenig Fettsäure; Präparate aber, die nach Bergell (loc. cit.) aus Handelslecithin gewonnen waren (III—V), oder die Präparate I und II nach halbjährigem Aufbewahren (VI—VIII) gaben bis zu 8 % weniger Fettsäure als die Theorie verlangt:

Ber.: $C_{42}H_{86}NPO_9$: 69,78 % $C_{34}H_{68}O_4$.

1) B. 21. 2910 (1888).

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Analyse	Angewendet	Gef.: Fetts.	Fetts. %
I	0,1661	0,1172	67,85
II	0,1691	0,1156	68,36
III	0,3169	0,2015	63,59
IV	0,3316	0,2080	62,73
V	0,2343	0,1466	62,57
VI	0,2534	0,1551	61,21
VII	0,3376	0,2071	61,35
VIII	0,3239	0,1985	61,28

Analyse dieser Fettsäuren nach dem Trocknen in vacuo:

Angewendet 0,1930 g Subst.

Gef.: 0,5271 g CO_2 und 0,2094 g H_2O, d. s. C = 74,48 %; H = 12,16 %.

Ber.: $C_{16}H_{32}O_2$: C = 74,93 %; H = 12,58 %.

Wasserlösliche „Fettsäure".

1,5 g gereinigtes Lecithin kocht man mit der gleichen Menge Kali in alkoholischer Lösung 20 Minuten unter Rückfluſs. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedene Säure mit Chloroform und die letzten Reste mit Äther aufgenommen. Die Chloroform- resp. Ätherlösung wäscht man mit Wasser und verdampft sie nach dem Trocknen mit Natriumsulfat in vacuo bei 35°. Die zurückbleibende Fettsäure wird im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet, fein gepulvert und mit Wasser ausgelaugt. Die trübe, wässerige Lösung verdampft man dann in vacuo bei 30° und nimmt die Fettsäure von neuem mit Wasser auf und filtriert eventuell. Das Filtrat ist jetzt klar und hinterläſst im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet 1 g Fettsäure, die also wasserlöslich ist, d. s. 6,7 % des angewendeten Lecithins. Die Prüfung dieser Fettsäuren durch Schmelzen mit Kalium auf Stickstoff und Überführung des beim Schmelzen entstehenden Cyankalis in Berlinerblau gab eine reichliche Abscheidung desselben.

Lecithinplatinat

ist von A. Strecker (loc. cit.) schon kurz beschrieben. Man erhält es durch Fällen einer alkoholischen Lecithinlösung mit alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäure. Es ist scharf getrocknet ein hellbraunes, hygroskopisches, fettiges Pulver. Das Rohplatinat schmilzt bei 151

bis 154° unter Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; es läfst sich nicht umkristallisieren.

Analyse[1]): 0,2504 g Subst. Gef.: 0,0258 g Pt und 0,298 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 10,30 % Pt und 3,31 % P.

Ber.: $(C_{42}H_{85}NPO_8Cl)_2PtCl_4$: 10,08 % Pt und 3,21 % P.

Kaltes Wasser verändert Lecithinplatinat nicht und löst es auch nicht, heifses Wasser aber zersetzt es unter Abscheidung von Cholinplatinat: Erwärmt man das in der Kälte mit Wasser verriebene Platinat, so wird die Flüssigkeit auf einen Augenblick klar, trübt sich aber gleich wieder. Das klare Filtrat gibt beim Eindunsten die charakteristischen Kristalle des Cholinplatinates (Nadeln und Tafeln), denen öfter, aber nicht immer, vereinzelte Octaeder beigemengt waren.

Cholinplatinat

hält im Exsikkator getrocknet noch Wasser zurück, das erst bei höherer Temperatur (105°) abgegeben wird.

0,6508 g Platinat in vacuo konstant verloren bei 105° 0,0324 g, d. s. 4,98 % (fast $2H_2O$).

Ber.: $(C_5H_{14}ONCl)_2PtCl_4 2H_2O$: $2H_2O = 5{,}53$ %.

Während das in vacuo getrocknete Präparat eine satte orangerote Farbe hatte, war das bei 105° getrocknete Salz fahl rotgelb; das trockene Platinat schmilzt konstant bei 246°, und 0,2317 g gaben 0,0727 g Pt, d. s. 31,38 % Pt.

Ber.: $(C_5H_{14}ONCl)_2PtCl_4$: Pt = 31,63 %.

Lecithin- und Pikrinsäure.

Läfst man ätherische Lecithinlösung mit überschüssiger ätherischer Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so fängt die

---

1) Zur Analyse wurde das Salz in vacuo getrocknet und dann mit Kaliumdichromat verglüht, damit nicht etwa die Phosphorsäure reduziert wird. Nimmt man die Schmelze mit Wasser auf, so bleibt chromhaltiges Platin zurück, die Phosphorsäure geht in Lösung und kann daraus gefällt werden. Das Platin wird in einem tarierten Platintiegel mit Soda und Salpeter zur Beseitigung des Chroms geschmolzen. Dann wird mit Wasser aufgenommen, es hinterbleibt das Platin und Platinoxyde, die teilweise dem tarierten Tiegel entstammen, der also bei der Schmelze etwas angegriffen wird. Das gesamte Platin wird in dem tarierten Tiegel geglüht und gewogen. Für den Tiegel ist zur Berechnung des Ergebnisses der Analyse das Gewicht in Rechnung zu stellen, das er vor der Soda-Salpeterschmelze hatte, denn dann hat das etwa als Platinoxyd abfiltrierte Platin des Tiegels keinen Einflufs auf das Ergebnis der Analyse, da es mit dem Tiegel zurückgewogen wird.

Lösung bald an sich zu trüben und läfst nach einigen Tagen einen hellgelben Niederschlag ausfallen, der sich teilweise in schönen Nädelchen abscheidet, d. i. Cholinpikrat.

Schneller und quantitativ findet die Abscheidung des Cholins statt, wenn man während 5 Stunden eine alkoholische Lecithinlösung mit alkoholischer Pikrinsäure (auf 1 Tl. Lecithin 1 Tl. Pikrinsäure) auf dem Wasserbad unter Rückfluſs erwärmt. Dann wird der Alkohol vorsichtig abgedampft, und der beim Erkalten fest zurückbleibende trockene Rückstand mit wenig trockenem Äther überschichtet, um den gröfsten Teil der Zersetzungsprodukte des Lecithins zu lösen. Der Äther wird dann durch ein Filter abgegossen und der Rückstand mit trockenem Benzol ausgewaschen und nach dem Trocknen in Wasser gelöst und die wässerige Lösung in einem tarierten Schälchen eingedampft. Die Abscheidung des Cholins als Pikrat ist so gut wie quantitativ:

0,3514 g Lecithin gaben 0,1438 g Cholinpikrat, d. s. 15,05 % Cholin.

Ber.: $C_{42}H_{86}NPO_9$: 15,53 % $C_5H_{15}O_2N$.

b) Cholinpikrat.

Das Cholinpikrat ist schon kurz von L. Brieger[1]) erwähnt, ohne genauer beschrieben zu sein. Analyse des in vacuo getrockneten Salzes:

Angewendet 0,2511 g (in vacuo getrocknet).

Gef.: 0,3657 g CO_2 und 0,1110 g H_2O, d. s. 39,72 % C und 4,96 % H.

Ber.: $C_{11}H_{16}O_8N_4$: C = 39,73 %; H = 4,85 %.

Aus absolutem Alkohol kommt es in gelben Prismen, die teils die Basis, teils mehr oder weniger spitze Pyramiden an ihren Endflächen tragen. Sie sind zuerst wasserklar, werden aber bald trübe und undurchsichtig. Aus Wasser kristallisiert Cholinpikrat in derben prismatischen Nadeln und dicken Tafeln. Es schmilzt bei 242°. Über der freien Flamme schnell erhitzt schmilzt es und verpufft plötzlich unter Feuererscheinung. Bei gelindem Erwärmen färbt sich das hellgelbe Pikrat orange. Es behält diese Färbung auch nach dem Erkalten noch längere Zeit (2 Tage) bei und verwandelt sich dann wieder langsam in die hellgelbe Modifikation. Ist dem orangefarbenen Pikrat aber noch von dem hellgelben beigemengt, so geht die Umwandlung in das hellgelbe Pikrat viel schneller vor sich.

1) Über Ptomaine. Berlin 1885. II. 56.

Cholinpikrat löst sich entgegen den Angaben L. Briegers (loc. cit.) leichter in Wasser als in absolutem Alkohol. Bei 25° enthielten 1,0590 g gesättigte wässerige Lösung 0,0629 g und 2,9921 g gesättigte absolut alkoholische Lösung 0,0246 g Pikrat, in vacuo konstant; also sind bei 25° in 100 g gesättigter wässeriger Lösung 5,94 g Pikrat und in absolut alkoholischer Lösung 0,82 g Pikrat.

Phosphormolybdänsäure gibt mit Cholinsulfatlösung einen voluminösen gelben Niederschlag, der sich auf Säurezusatz nicht vermehrt, doch ist die Fällung nicht quantitativ, da das eingedampfte Filtrat in der Alkalischmelze durch Entwicklung von ziemlich viel Amin die Gegenwart von Cholin im Filtrat bestätigt.

Phosphorwolframsäure und Cholinsulfat gibt in wässeriger Lösung einen pulverigen Niederschlag, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt noch ein voluminöser weifser Niederschlag, der nach vierstündigem Stehen feinpulverig wird. Das Filtrat gibt nach dem Eindampfen in der Alkalischmelze nur Spuren von Amin. Der Niederschlag hat aber keine konstante Zusammensetzung, trotzdem die Konzentrationsverhältnisse bei den Bestimmungen möglichst gleich gehalten wurden. Zu 120 ccm Cholinsulfatlösung wurden 10 ccm verdünnte Schwefelsäure ($1H_2SO_4 + 3{,}5H_2O$) gegeben und dann mit 10 ccm von Scheiblers Reagenz (Phosphorwolframsäure) gefällt. Nach vierstündigem Stehen wurde über Asbest filtriert, mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:12) und darauf mit 50 ccm destilliertem Wasser nachgewaschen und bei 105° bis zur Konstanz getrocknet. Das verwendete Cholinsulfat war in vacuo über Schwefelsäure konstant.

I. 0,0861 g Cholinsulfat gaben 0,4792 g,
II. 0,1323 g „ „ 0,8123 g Cholinphosphorwolframat; danach enthält der Niederschlag I: 14,33 % Cholin, II. 12,98 % Cholin.

Von einem Phosphorwolframat, genau wie oben dargestellt, wurde eine N-Bestimmung gemacht: 0,9782 g Subst. gaben 10,9 ccm N (20°, 720 mm), d. s. 1,20 % N, dem entsprechen 10,49 % Cholin.

Das Cholin fällt also offenbar mit Phosphorwolframsäure nicht in einem konstanten Verhältnis aus.

II. Lecithin und Cobragift.

Darstellung des Cobralecithids.

Die Darstellung des Cobralecithids geschieht durch Schütteln einer Chloroformlösung von Lecithin mit wässerigem Cobragift, dem

etwas Natriumchlorid zugesetzt ist. Die Chloroformlösung enthält dann event. unverändertes Lecithin und einen neuen Körper, der durch Fällen der Chloroformlösung mit Äther daraus zu gewinnen ist. Er wird durch häufig wiederholtes Ausschütteln mit Äther vom event. mitgerissenen Lecithin befreit.

Die Bildung des Lecithins findet offenbar nicht in einem konstanten Verhältnis statt: Ein Versuch von Herrn P. Kyes im Institut des Herrn Geheimrat Ehrlich angesetzt, und zur Weiterverarbeitung uns übersandt, gab folgendes Resultat: 0,2555 g Gift (wasserhaltig) wurde in 25,5 ccm Wasser gelöst und mit 12,75 ccm einer 20prozentigen Lecithinlösung im Chloroform durchgeschüttelt. Nach dem Zentrifugieren erhielt man 25 ccm des wässerigen und 12,5 ccm des Chloroformteiles. Die wässerige Lösung wurde dann mit Chloroform gewaschen, und so alles Lecithin entfernt. Sie hinterliefs in vacuo über Schwefelsäure eingedunstet einen Rückstand, der bis zur Konstanz getrocknet aus 0,136 g Neurotoxin bestand.

Die Chloroformlösung gab mit dem fünffachen Volumen Äther gefällt eine Ausbeute von 1,12 g Cobralecithid, das zehnmal mit frischem Äther durch Dekantieren gewaschen und dann in vacuo über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet war. Das ist eine Ausbeute von 44,8 % des angewendeten Giftes.

Ein von mir angesetzter Versuch gab die doppelte Ausbeute an Cobragift: 0,1 g Gift (wasserhaltig) in 10 ccm Wasser unter Zusatz von 0,08 g Chlornatrium gelöst, wurde mit ca. 20 ccm einer 5prozentigen Lecithinchloroformlösung 2 Stunden geschüttelt und genau wie der erste Versuch aufgearbeitet. Erhalten wurden 0,924 g Cobralecithid, d. s. 924 % des angewendeten Giftes.

Primäres Cobralecithid.

Das rohe, mit Äther gut gewaschene und in vacuo getrocknete Cobralecithid ist ein schwach gelbliches bis hellbraunes hygroskopisches Pulver, das beim Schütteln mit Äther an diesen eine sehr geringe Menge einer gelblich weifsen, fettähnlichen, wachsweichen aber kristallisierenden Masse abgibt. Durch 20maliges Ausschütteln von 25 g Lecithid mit je $^1/_4$ Liter trockenen Äthers wurden nach dem Verdampfen des Äthers 0,4 g eines N- und P-freien, bei 45° zu einem klaren Sirup schmelzenden Rückstandes erhalten, der auf Lackmus sauer reagierte. Das trockene Cobralecithid wird an feuchter Luft schmierig, es ist unlöslich in Aceton, Essigester und Petroläther, leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und in Wasser von ca. 30°, es

läfst sich aus Alkohol umkristallisieren. Es enthält keinen Schwefel, wohl aber N und P. Das rohe, exsikkatortrockene Produkt wurde analysiert:

0,3910 g Sbst. gaben 14,00 ccm N (18°; 716,5 mm), d. s. 3,89 % N. Im Einschmelzrohr mit Salpetersäure oxydiert: 0,4959 g Sbst. gaben 0,1043 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 5,85 % P und nach Messinger mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert: 0,4604 g Sbst. 0,0970 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 5,86 % P.

Ein aus Alkohol umkristallisiertes Präparat I und ein aus der Mutterlauge gefälltes Präparat II gaben folgende Werte:

I. 0,2935 g Sbst.: 7,25 ccm N (14°; 713,8 mm) u. 0,3018 g Sbst. 0,0625 g $Mg_2P_2O_7$, also: N = 2,73 %; P = 5,76 %.

Präparat II: 0,1994 g Sbst.: 4,99 ccm N (12°; 717 mm); 0,1859 g Sbst. 0,0403 g $Mg_2P_2O_7$: N = 2,80 %; P = 6,03 %.

Ber.: für Monostearinlecithin $C_{26}H_{56}NPO_8$: N = 2,59 %; P = 5,73 %;
für Monopalmitinlecithin $C_{24}H_{52}NPO_8$: N = 2,74 %; P = 6,06 %.

Fettsäureabspaltung.

Für diese Berechnung stimmt auch die Fettsäureabspaltung des umkristallisierten Präparates annähernd:

Präp. I: 0,3626 g Sbst. gaben 0,1940 g Fettsäure, d. s. 53,50 %.
Ber.: $C_{26}H_{56}NPO_8$: 52,50 % $C_{18}H_{36}O_2$.

Platinat.

Aus dem rohen Lecithid wurde das Platinat durch Fällen der alkoholischen Lecithidlösung mit alkoholischer Platinchlorwasserstoffsäure dargestellt. Es ist in vacuo getrocknet wie Lecithinplatinat ein brauner, hygroskopischer, fettiger Körper, der sich bei 158° dunkel färbt, bei 175—178° zu schmelzen anfängt und bei 197° unter Schwarzfärbung zusammenfliefst; er läfst sich wie Lecithinplatinat nicht umkristallisieren, ist aber im Gegensatz zum Lecithinplatinat nicht löslich in feuchtem Äther oder wässerigem Alkohol.

Die Analyse der exsikkatortrockenen Substanz wurde genau wie die des Lecithinplatinats ausgeführt:

Angewendet I. 0,1507 g Sbst.: 0,0210 g Pt, d. s. 13,93 % Pt und ein anderes Präparat II 0,1764 g Sbst.: 0,0217 g Pt und 0,0277 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 12,30 % Pt und 3,58 % P. Die Analysen des rohen Platinates stimmen also auch annähernd auf das Salz eines Monofettsäurelecithins.

Ber.: $(C_{26}H_{55}NPO_7Cl)_2PtCl_4$: Pt = 13,37 %; P = 4,26 %.

Auch mit alkoholischem Cadmiumchlorid gibt die alkoholische Lecithidlösung einen Niederschlag, der aber nicht untersucht wurde.

Abgespaltene Fettsäure aus Lecithin.

$2^1/_2$ Liter Äther, der zur Fällung des primären Lecithids, aus 60 g Lecithin dargestellt, angewendet worden war, hinterliefsen beim Verdampfen 13,7 g eines Öles, das auf Lackmus sauer reagierte. Das Öl wurde in Alkohol gelöst und mit Cadmiumchlorid event. unverändertes Lecithin oder Lecithid gefällt. Fällung: 1 g Cadmiumchloridverbindung.

Die konz. alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Der Äther wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Er hinterliefs nach dem Abdestillieren 10 g Öl, das auf Lackmus sauer reagiert. Es reagiert zum Teil mit Natriumbicarbonat: Es wird mit einer wässerigen Bicarbonatlösung fest. Die festen Flocken lösen sich in Äther. In Soda löst es sich beim Verdünnen mit Wasser bis auf eine geringe Trübung, beim Ansäuern fällt das Öl wieder aus. Die Sodalösung entfärbt Permanganat.

Um event. Ölsäure zu isolieren, wurden die Säuren über das Kalisalz in das Bleisalz übergeführt und dieses mit Äther extrahiert. Aus dem in Äther gelösten Bleisalz fällt Chlorwasserstoff alles Blei. Die entbleite ätherische Lösung der Säure wurde dann tüchtig mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und die Säuren isoliert. Das Bleisalz von ca. $^3/_4$ der Säuren ist in Äther löslich: 5 g Säure enthielten 1,2 g Säure, deren Bleisalz nicht ätherlöslich waren, diese Säuren waren halbfest. Die Säuren aus dem ätherlöslichen Bleisalz wurden in vacuo destilliert.

1. Fraktion. Unter einem Druck von 11,5 mm fingen die Säuren bei 71° an überzugehen, der Vorlauf wurde bis 155° aufgefangen: 0,3 g. Die Temperatur stieg allmählich langsam weiter.

2. Fraktion. 160—180° (Ölbad 254°): 0,44 g. Dann stieg die Temperatur schnell auf 210° und blieb dort konstant.

3. Fraktion. 210—215°, 11 mm (Ölbad 254—270°): 0,63 g. Als nichts mehr überging wurde die Destillation unterbrochen (Ölsäure-Sdp. 223° bei 10 mm); der gröfste Teil der Fettsäure war bei 215° noch nicht übergegangen.

Von der Fraktion 3 wurde die Jodzahl nach Hübl (loc. cit.) bestimmt: Zur Titerstellung wurden je 25 ccm Jodgemisch nach Hübl (I u. II) gleichzeitig und konform der eigentlichen Bestimmung (III) der Jod-

zahl, zu der 50 ccm Jodgemisch verbraucht waren, angesetzt, 17 Stunden stehen gelassen und dann titriert:

I. 25 ccm verbrauchten 48,29 ccm $^1/_{10}$ n Thiosulfat.
II. 25 ccm „ 48,24 ccm $^1/_{10}$ n „
III. 50 ccm „ 32,19 ccm $^1/_{10}$ n „

50 ccm Jodgemisch enthalten mithin nach I und II: 1,2259 g Jod. Von den Fettsäuren wurden nach III also 0,8171 g Jod absorbiert. Daraus berechnet sich die Jodzahl, d. i. die absorbierte Jodmenge in Prozenten der angewandten Fettsäure angegeben, zu 131,0 (Ölsäure hat die Jodzahl 90).

Sekundäres Lecithid.

Läfst man die wässerige Lösung des primären Lecithids bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich nach einigen Tagen ein Bruchteil der aufgelösten Substanz als ein voluminöser schleimiger Niederschlag aus, dann wird die Bildung viel träger. Sobald man aber den Niederschlag entfernt, beginnt eine neue Portion und zwar wieder merklich rascher auszufallen. Der aufserordentlich schwer filtrierende und sich langsam absetzende Niederschlag wurde wiederholt durch Dekantieren mit Wasser gewaschen und schliefslich in vacuo bis zur Konstanz getrocknet.

Die Mutterlauge reagiert deutlich sauer, sie hinterläfst in vacuo verdunstet einen braunen, amorphen, eminent hygroskopischen Rückstand von unerquicklichen Eigenschaften und wechselnder Zusammensetzung:

Präp. I. 0,1493 g Sbst. in vacuo konst. gaben 6,9 ccm N (12°, 720,5 mm), d. s. 5,24 % N; 0,1353 g Sbst. gaben 0,0333 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. 6,85 % P.

Präp. II. 0,1370 g Sbst. gaben 5,9 ccm N (13°, 717 mm), d. s. 4,86 % N.

Die wässerige Lösung gibt beim Schütteln mit einer Chloroformlecithinlösung nicht wieder das primäre Lecithid.

Die Menge des ausfallenden sekundären Lecithides hängt von der Zeit, Konzentration und der öfteren Isolierung der Fällung ab.

Präparat	Gelöst. prim. Lecit. in g	Gelöst in ccm Wasser	Zeit	Ausgefällt g	Gesamtzahl d. Filtrationen
I	0,9	60	3 Mon.	0,42	1
II	3	60	3 „	1,5	1
III	10	300	9 „	2,8	2
IV	1	300	11 „	0,8	2

V 12 g primäres Lecithid in Wasser gelöst, dazu die Mutterlauge von III wurde auf 3 Lit. verdünnt. In 5 Mon. waren 1,7 g ausgefallen.

Das sekundäre Lecithid ist ein fast weifses hygroskopisches Pulver, in kaltem Wasser nicht löslich, auch in Äther, Aceton, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Acetal fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, besonders in der Wärme (unter Hinterlassung weniger weifser Flocken), sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig und Glyzerin.

Zum Umkristallisieren eignet sich gut Amylacetat (ähnlich aber weniger gut Epichlorhydrin), worin es kalt schwer, warm leicht löslich ist, es scheidet sich in so voluminösen mikroskopischen Nädelchen aus, dafs die Lösung zu einem weifsen, kristallinischen Brei erstarrt.

(Lecithin zeigt wesentlich andere Löslichkeit, so ist es z. B. in warmem Essigester und Acetal sehr leicht, in Äther leicht löslich.)

Das rohe sekundäre Lecithid wird bei ca. 70° weich, bräunt sich bei 170°, wird dunkelbraun und fliefst unter Gasentwicklung bei 223—225° zusammen.

Analyse des Rohproduktes:

I. 0,1065 g, II. 0,2168 g in vacuo über Schwefelsäure konstantes sek. Lecithid gaben I. 0,0138 g, II. 0,0256 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. I. 3,61 % P; II. 3,29 % P, und

III. 0,2160 g Sbst. gaben 3,9 ccm N (10,5°; 721,5 mm).

IV. 0,2145 g Sbst. gaben 3,8 ccm N (11°; 722 mm, d. s. III. 2,04 % N, IV. 2,02 % N.

Der N- und P-Gehalt des Lecithides ist von den ursprünglichen Werten bis zu denen des Lecithins gesunken:

Ber.: $C_{42}H_{86}NPO_9$: N = 1,80 %; P = 3,98 %. Analyse des umkristallisierten Lecithides (C- und H-Bestimmung):

V. 0,1693 g in vacuo über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,3662 g CO_2 und 0,1579 g H_2O, d. s. 58,99 % C und 10,45 % H.

VI. 0,1619 g in vacuo bei 60° getrocknet, gaben 0,3500 g CO_2 und 0,1515 g H_2O, d. s. 58,96 % C und 10,49 % H.

VII. Nach Messinger auf nassem Weg oxydiert: angew.: 0,1978 g Sbst. gaben 0,4282 g CO_2, d. s. 59,04 % C.

Ber.: $C_{42}H_{86}NPO_9$: C = 66,17 %; H = 11,11 %.

Die Zusammensetzung des sek. Lecithides ist im ganzen ähnlich der von Lecithin, nur enthält ersteres mehr O, weniger C.

Fettsäureabspaltung.

Ausgeführt wie bei Lecithin. Aus einem frisch dargestellten rohen Präparat von sekundärem Lecithid ergab die Bestimmung:

I. Angew.: 0,1406 g Sbst. (in vacuo konstant) gaben 0,1037 g Fettsäure, d. s. 73,75 % Fettsäure.

Merkwürdigerweise wurden total andere Werte erhalten bei länger aufbewahrtem und umkristallisiertem Lecithid, dem Präparat der Elementaranalysen V und VII (s. o.).

II. Angew.: 0,1932 g Sbst., gef.: 0,1064 g Fettsäure.

III. Angew.: 0,1754 g Sbst., gef.: 0,0971 g Fettsäure, d. s. II. = 55,07 %, III. = 55,36 % Fettsäure.

Ber.: $C_{42}H_{86}NPO_9$: 69,78 % Fettsäure.

Der Fehlbetrag in der Fettsäurebestimmung ist wohl auch hier dadurch zu erklären, dafs ein Teil der Fettsäuren, nämlich die mehrfach ungesättigten Säuren, die ja im Lecithin vorkommen (s. o.), sich oxydiert hat, also wasserlöslich geworden ist und sich mithin der Bestimmung entzogen hat. (Vgl. auch die Fettsäureabspaltung aus dem Lecithin.) Die abgeschiedene Fettsäure hatte den Smp. 57°, sie wurde nach dem Trocknen in vacuo analysiert:

0,1179 g Sbst. gaben 0,3245 g CO_2 und 0,1349 g H_2O, d. s. 75,06 % C und 12,80 % H.

Ber.: $C_{16}H_{32}O_2$ (Smp. 62°): C = 74,93 %; H = 12,58 %.

Das Platinat des sekundären Lecithides

ist dem Lecithinplatinat ähnlich. Es ist unlöslich in Äther, auch auf Zusatz von wenig Wasser (Unterschied vom Lecithinplatinat), es löst sich aber wie dieses in Chloroform und läfst sich nicht umkristallisieren. Das Platinat ist in vacuo getrocknet ein hellbraunes, fettiges Pulver, das bei 132° sich dunkel zu färben beginnt, allmählich erweicht und bei 196,5° ziemlich scharf unter Bildung eines schwarzbraunen Sirups schmilzt. Es wurde wie das Platinat des Lecithins analysiert: (cfr. pag. 69).

I. 0,0828 g in vacuo konst. gaben 0,0092 g $Mg_2P_2O_7$.

II. 0,0906 g Sbst. gaben 0,0087 g Pt und 0,0103 g $Mg_2P_2O_7$, d. s. I. —% Pt; 3,09 % P; II. 9,60 % Pt, 3,17 % P.

Ber.: $(C_{42}H_{85}NPO_8Cl)_2PtCl_4$: 10,08 % Pt und 3,21 % P und für das Additionsprodukt berechnet sich: $(C_{42}H_{86}NPO_9)_2H_2PtCl_6$: Pt = 9,89 %; P = 3,15 %.

Charakteristisch ist das Verhalten des Platinates gegen Wasser:

Nachweis des Cholins im sekundären Lecithid.

Das Platinat gibt beim Verreiben mit Wasser eine feine Suspension und die Lösung färbt sich gelb. Erwärmt man, so geht alles

glatt in Lösung; beim Erkalten wird eine leichte Trübung bemerkbar, die sich absetzt und allmählich bildet sich ein weifser, flockiger N-, P- und Pt-haltiger Niederschlag. Das gelbe Filtrat hinterläfst beim Eindunsten einen Rückstand, der aus verdünntem Alkohol in rotgelben Oktaedern kristallisiert, die bei 105° getrocknet bei 246° schmelzen und deren Analyse wie seine Eigenschaften für Cholinplatinat stimmen:

Angew.: 0,0742 g Sbst. gef.: 0,0233 g Pt, d. s. 31,40 % Pt.

Ber.: $(C_5H_{14}ONCl)_2PtCl_4$: 31,65 % Pt.

Sekundäres Lecithid und Pikrinsäure.

Die quantitative Abspaltung von Cholin mit Pikrinsäure sollte genau so ausgeführt werden, wie es mir beim Lecithin gelungen war. Das zurückbleibende Cholinpikrat war aber nicht kristallisiert zu erhalten, da die Verseifungsprodukte des sekundären Lecithides durch Lösungsmittel nicht quantitativ vom Cholinpikrat getrennt werden konnten, infolgedessen wurde auch zu viel Cholin gefunden.

Angew.: 0,3402 g Sbst. Gef.: 0,2182 g Pikratrückstand, dem entsprechen 23,58 % Cholin, während Lecithin nur 16,04 % Cholin enthält.

Glyzerinphosphorsäureabspaltung.

Zum Nachweis der Glyzerinphosphorsäure wurden 0,3 g sek. Lecithid in Alkohol gelöst und zu einer kochenden Suspension von 1 g Calciumhydroxyd in Wasser in kleinen Portionen gegeben. Es tritt hier auch derselbe fade Verseifungsgeruch wie beim Lecithin auf. Nachdem alles eingetragen, wurde noch dreimal aufgekocht und darauf in einem Schälchen auf dem Wasserbad der Alkohol verdunstet. Dann wurde die Masse mit kaltem Wasser über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen von den Kalkseifen und dem überschüssigen Calciumhydroxyd abfiltriert, das Filtrat mit Kohlensäure neutralisiert und konzentriert. Es schied sich aus der konz. Lösung beim Erwärmen ein in flimmernden Nädelchen kristallisierendes Salz aus, das beim Abkühlen leicht wieder in Lösung ging, übereinstimmend mit dem Calciumglyzerinphosphat.

Neurotoxin.

Neurotoxin wird als gelbes Pulver beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung erhalten. Es enthält N, P und S. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung fällt schwarzes Bleisulfid aus. Mit Pikrinsäure gibt die wässerige Lösung eine sehr voluminöse Fällung, die sich

beim Erwärmen löst, und beim Abkühlen sich in genau den gleichen voluminösen Flocken wieder ausscheidet. Platinchlorid ruft keine Fällung hervor.

Metaphosphorsäure gibt eine reichliche, weifse Fällung.

Phosphormolybdänsäure ruft einen schwach-grünblauen Niederschlag hervor.

Mit Salpetersäure färbt sich das feste Neurotoxin gelbbraun und geht beim Erwärmen in Lösung.

Mit Merkurinitrat, Kaliumnitrit und Salzsäure (Millons Reagens) gekocht entstand unter schwach gelbbrauner Färbung ein ebensolcher Niederschlag.

Beim Kochen der Lösung tritt deutliche Fällung ein, ähnlich einer Coagulierung, beim Versetzen mit Essigsäure aber bleibt die Lösung klar.

Alkohol fällt die wässerige Lösung in Flocken. In Lösung bleibt ein N-haltiger Körper, der beim Kochen mit Natronlauge Amin oder Ammoniak entweichen läfst. Nach dem Fortkochen des Amins und Verdampfen des Wassers ist deutlich in der nun folgenden Alkalischmelze eine Base zu riechen, deren Dämpfe Curcuma bräunen.

Ganz ähnliche Reaktionen erhält man, wenn man die Neurotoxinlösung zuerst mit Metaphosphorsäure fällt und das Filtrat wie oben mit Natronlauge kocht.

Der Neurotoxinrückstand ist teilweise in Glyzerin löslich und wird daraus mit Alkohol oder Alkoholäther in weifsen Flocken gefällt. Diese Fällung verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

III. Zur partiellen Verseifung des Lecithins.

Alkoholisches Natron.

I. 10 g Lecithin wurden in absolutem Methylalkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur eine absolut methylalkoholische Lösung von Natriumhydroxyd zugegeben und zwar etwas weniger Lauge als sich für 1 Mol. berechnet. Die trübe Flüssigkeit schied sofort wenige Flocken aus. Sie wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Färbung wurde dunkler, und die Fällung löste sich wieder ganz auf.

II. 10 g Lecithin wurden wie I mit methylalkoholischem Natron versetzt und 30 Min. unter Rückfluſs gekocht und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Lösung blieb klar und bräunte sich auch stark.

Nachdem die Lösungen vier Tage gestanden hatten, wurden sie mit der 3—4fachen Menge trockenen Äthers versetzt; es fiel ein braunes Öl (1) aus, von dem durch ein Filter abgegossen wurde. Das Öl löst sich leicht in Wasser und in Methylalkohol, ist N-haltig und reagiert alkalisch. Aus der wässerigen Lösung fällt beim Ansäuern ein flockiger Niederschlag. Aus der methylalkoholischen Lösung mit Äther ausgefällt, enthält das Öl nicht eine Spur Phosphor, aber viel N.

Das Filtrat von I wurde in beiden Fällen mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und im Eisschrank einige Zeit stehen gelassen.

Nach dem Filtrieren des schleimigen Niederschlags (2) wurde das Filtrat stark konzentriert und nochmals mit Äther gefällt und der Niederschlag (3) filtriert:

I. Fällung (2) 0,6 g Fällung (3) 1,2 g.

II. Fällung (2) 0,9 g Fällung (3) 0,7 g.

Fällungen (2) lösen sich bis auf eine geringe Menge in Alkohol langsam auf und werden mit Äther reichlich gefällt.

Fällungen (3) lösen sich ganz in Alkohol, werden aber durch Äther nur sehr wenig gefällt.

Die umgefällten Fällungen (2) enthielten N, H_3PO_4, Na und Fettsäure.

Die Analyse des in vacuo getrockneten Salzes liefs keine einheitliche Zusammensetzung erkennen:

0,3056 g Sbst. gaben 0,1005 g $Mg_2P_2O_7$ und 0,0745 g NaCl, d. s. 9,16 % P und 9,60 % Na.

Natriumalkoholat.

7,8 g Lecithin wurden in der sechsfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, dazu wurde eine Lösung von 0,25 g Na in der 20fachen Menge absoluten Alkohols als theoretisch nötig ist, unter Umschütteln gegeben. Es fiel sofort ein schmieriger Niederschlag aus, der sich aber gleich wieder löste. Die klare Lösung bräunte sich stark und trübte sich von neuem, sie riecht nach Amin, das auch mit Curcuma nachzuweisen ist. Nach einiger Zeit scheidet sich ein voluminöser brauner Niederschlag in kleinen Flocken aus. Über Nacht stehen gelassen, hatte er sich vermehrt. Er wurde abfiltriert und in vacuo getrocknet. Ausbeute 2,5 g.

In Äther löst sich der Niederschlag sehr wenig, das, was in Äther geht, ist auch in Alkohol löslich.

Wasser löst ihn seifig, Säure fällt aus der Lösung einen Niederschlag.

Mit Benzol gibt er eine gequollene Gallerte, ohne sich zu lösen. In Gasolin ist er unlöslich.

Der Niederschlag wurde aus Holzgeist mit Äther umgefällt. Er enthält Na, H_3PO_4 und Fettsäure aber keinen N.

Wichtiger ist der in der ersten Mutterlauge gelöste Körper, denn er könnte das gesuchte Monofettsäurelecithin sein. Äther fällt nun aus der Mutterlauge 1,5 g, die nochmal umgefällt wurden. Der Niederschlag ist aber N-frei, enthält H_3PO_4, Fettsäure und hinterläfst beim Verglühen Natriumcarbonat. Er ist unlöslich in Benzol, Aceton, Essigester, sehr wenig löslich in siedendem Gasolin, quillt mit Chloroform auf ohne sich zu lösen. Löslich ist er in Alkohol, zumal beim Erwärmen, ohne sich beim Abkühlen auszuscheiden, und in Wasser, besonders in der Wärme. Die Lösung reagiert alkalisch, schäumt seifig und wird beim Abkühlen dickflüssig.

0,3219 g Sbst., in vacuo getrocknet, gaben 0,0723 g $Mg_2P_2O_7$ (Carius), d. s. 6,25 % P;

Ber.: für monostearinglyzerinphosphorsaures Natrium

$C_{21}H_{42}PO_7$ Na: P = 6,45 %.

Curriculum vitae.

Ich, Karl Robert Lüdecke, bin am 6. März 1880 als Sohn des Kaufmanns Robert Lüdecke und seiner Ehefrau Therese zu Berlin geboren. Ich besuchte das Sophien-Realgymnasium zu Berlin und verliefs es mit dem Zeugnis der Reife Ostern 1899.

Die ersten vier Semester meines Studiums verbrachte ich auf der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin und beschäftigte mich anfangs mit dem Studium der Physik und der Mathematik und erst im dritten Semester widmete ich mich ganz der Chemie.

Nachdem ich die Vorlesungen der Herren E. Fischer, van 't Hoff, Landolt, Gabriel, Wichelhaus, Warburg, Lehmann-Filhés u. a. gehört und im Fischer'schen Laboratorium zwei Semester gearbeitet hatte, wandte ich mich nach München und trat im Sommer-Semester 1901 in das Laboratorium des Herrn Kgl. Geheimen Rates Prof. Dr. Ritter A. v. Baeyer ein, wo ich zuerst unter der Leitung des Herrn Prof. Piloty im anorganischen Laboratorium arbeitete. Nach Bestehen des Verbands-Examens im Juni 1902 arbeitete ich in der organischen Abteilung unter Leitung des Herrn Prof. Willstätter, bestand im März 1903 das Doktorandum und begann dann auf Anregung des Herrn Prof. Willstätter eine wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate ich in vorliegender Dissertation: „Zur Kenntnis der Glyzerinphosphorsäure und des Lecithins" zusammengestellt habe.